

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

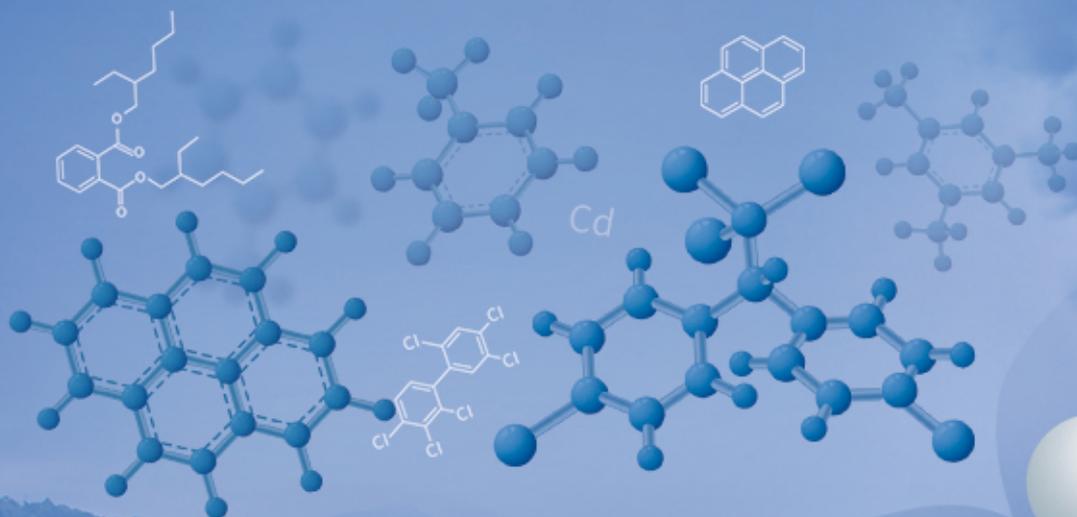
ENVIRONMENTAL SCIENCE

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, 刘怡婧, 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, 闫姝骁, 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)

磁性生物炭负载 α - MnO_2 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

(华南理工大学环境与能源学院, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东省固体废物污染控制与资源化重点实验室, 广州 510006)

摘要: 环境中的多溴联苯醚 (PBDEs) 对人类健康和生态环境存在潜在危害, 开发高效、经济和环保的高级氧化体系对其进行有效降解具有重要意义. 利用水热法合成的磁性生物炭负载二氧化锰复合材料 (α - MnO_2 /MWB) 作为催化剂, 有效活化过一硫酸盐 (PMS) 降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚 (BDE-47), 通过 SEM、XRD、FT-IR 和 BET 等手段对材料进行表征分析, 同时探究了材料对 PMS 的催化活化能力. 结果表明, α - MnO_2 /MWB 具有最佳的催化性能, 在 α - MnO_2 /MWB 负载质量比为 1:2、催化剂投加量为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、PMS 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 对 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BDE-47 的降解率达到 94%. 溶液初始 pH 对体系的影响较小, 氯离子 (Cl^-) 和腐殖酸 (HA) 对 BDE-47 的降解有抑制作用, 随其浓度升高抑制作用增强, 硝酸根离子 (NO_3^-) 和碳酸氢根离子 (HCO_3^-) 对降解几乎无影响. 通过自由基淬灭实验证明 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是该体系降解 BDE-47 的两种关键自由基, 其中 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 占主导地位. 反应前后材料的 XPS 表征分析表明, Mn 和 Fe 元素的价态转化是活化 PMS 的主要原因. α - MnO_2 /MWB 经重复利用 4 次, 仍保持着高效的催化性能.

关键词: 2,2',4,4'-四溴联苯醚 (BDE-47); α - MnO_2 ; 过一硫酸盐 (PMS); 降解; 磁性生物炭; 高级氧化

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2021)10-4798-09 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202102183

Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported α - MnO_2

LI Xin, YIN Hua*, LUO Hao-yu, OUYANG Xiao-fang, LIU Hang, ZHU Ming-han

(Key Laboratory of Ministry of Education on Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Guangdong Provincial Key Laboratory of Solid Wastes Pollution Control and Recycling, College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are potentially harmful to human health and the ecological environment. It is, therefore, of great significance to develop efficient, economic, and environmentally-friendly advanced oxidation systems for their effective degradation. Here, a magnetic biochar supported manganese dioxide composite (α - MnO_2 /MWB) synthesized by hydrothermal methods was used as a catalyst to activate peroxydisulfate (PMS) in the degradation of 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether (BDE-47). The prepared materials were characterized by SEM, XRD, FT-IR, and BET. The results showed that α - MnO_2 /MWB had the best catalytic performance, and the highest degradation efficiency reached 94% under optimal conditions (α - MnO_2 /MWB mass ratio = 1:2, catalyst dosage = $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS concentration = $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, BDE-47 concentration = $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). The effect of initial pH on the system was not distinct, while chloride ions (Cl^-) and humic acid (HA) inhibited the degradation of BDE-47. In comparison, nitrate ions (NO_3^-) and bicarbonate ions (HCO_3^-) had no notable effect on the degradation. $\text{SO}_4^{\cdot -}$ and $\cdot\text{OH}$ were the key free radicals in the degradation of BDE-47 in this system, with $\text{SO}_4^{\cdot -}$ being dominant. As showed by the XPS characterization of the materials before and after the reaction, a change in the valence states of Mn and Fe was the main reason for the activation of PMS. It was also revealed that α - MnO_2 /MWB composites maintained high catalytic performance after being reused up to four times.

Key words: 2,2',4,4'-tetrabrominated diphenyl ether (BDE-47); α - MnO_2 ; peroxydisulfate (PMS); degradation; magnetic biochar; advanced oxidation processes

在过去的几十年里,多溴联苯醚 (PBDEs) 作为添加型阻燃剂被广泛用于制造电子产品、塑料制品和纺织品等^[1,2]. 有研究表明, PBDEs 在环境中难以分解, 生物富集性强, 且对人类的神经、内分泌和免疫系统皆有损害^[3,4]. 在全球范围内, 十溴联苯醚是 PBDEs 中使用量最大的, 但在长时间的条件下, 环境中高溴代联苯醚逐渐转化为低溴代联苯醚, 并难以进行下一步脱溴^[5], 这引起了更多研究者的关注. 2,2',4,4'-四溴联苯醚 (BDE-47) 作为环境中低溴代联苯醚的典型, 通常被作为模型污染物来研究. 现今, 基于硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) 的高级氧化工艺 (AOPs) 被认为是降解持久性有机污染物 (POPs)

的有效方法, 相比于传统氧化工艺产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 具有更高的氧化还原电位 (2.5 ~ 3.1 eV)、更广的 pH 适用范围以及更具稳定性^[6] 等特点, 有望利用此工艺有效降解 BDE-47.

过一硫酸盐 (PMS) 作为一种环保型氧化剂, 其大部分副产物都是无害的^[7]. 然而 PMS 在自然条件下分解速率低, 难以自发产生自由基攻击污染物, 可通过光、热、金属以及碳材料等方式活化, 从而生成高

收稿日期: 2021-02-27; 修订日期: 2021-03-21

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1802800)

作者简介: 李鑫 (1996 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: xiaocqju@163.com

* 通信作者, E-mail: huayin@scut.edu.cn

活性的SO₄⁻·和·OH. 锰氧化物具有催化活性良好、毒性低和成本低廉的特点,被广泛用于氧化剂的催化活化,不同价态和不同晶型结构的锰氧化物的催化性能也不尽相同^[8],其中二氧化锰的催化性能尤为优异. 二氧化锰因其晶型结构可分为 α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂和 δ -MnO₂等4种亚型,常被用于活化PMS高效降解抗生素^[9]、杀虫剂^[10]、染料^[11]和酚类^[12]等多种污染物, Huang等^[13]的研究利用 α -MnO₂活化PMS降解双酚A, 10 min内降解率达到90%以上. 然而,二氧化锰在没有载体的情况下,易发生团聚,导致活性位点减少,而且难于回收,Mn的浸出也阻碍其发展. 因此,常常利用负载型MnO₂来提升它的催化能力. 生物炭是一种经济、绿色的碳质材料,具有多孔道和高比表面积,且含有丰富的含氧官能团,常被当作微/纳米材料的载体,例如将纳米零价铁负载于生物炭上能显著提高其稳定性和分散性^[14]. 磁性生物炭可通过向生物炭引入铁氧化物复合而成,因具有磁性被广泛用于水体中污染物去除^[15,16]. 现有许多研究合成了以铁和锰元素为主的催化材料,例如锰铁二元氧化物^[17,18]和层状锰铁双金属氢氧化物^[19],将其用于活化PMS降解各类有机污染物,发现锰和铁之间存在协同作用,然而,少有研究聚焦在利用锰铁生物炭之间的协同作用降解POPs.

本研究采用水热法将 α -MnO₂负载于磁性生物炭上,制备得到 α -MnO₂/MWB复合材料,并对材料进行表征分析. 同时,通过动力学实验评价了 α -MnO₂/MWB活化PMS对BDE-47的降解效果,并探究了负载比、催化剂投加量、PMS浓度、初始pH、常见阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻)以及腐殖酸对降解过程的影响. 通过自由基淬灭实验和XPS表征初步探索了BDE-47的降解机制,并进行重复实验考察材料的重复利用性能,以期为高级氧化工艺降解实际环境中POPs提供一定的参考.

1 材料与方法

1.1 材料

水葫芦取自江西省兴国县某个池塘, BDE-47购置于百灵威科技中国公司,过硫酸氢钾(KHSO₅·0.5KHSO₄·0.5K₂SO₄)购置于上海阿拉丁生化科技有限公司,硫酸锰(MnSO₄·H₂O)、过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈]、硫酸铵[(NH₄)₂SO₄]、氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、硫酸(H₂SO₄)和氢氧化钠(NaOH)均购置于上海麦克林生化科技有限公司,均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

通过水热法合成制备 α -MnO₂/MWB磁性复合材料. 首先将水葫芦洗净晒干粉碎后过筛,得到水葫

芦粉末. 取30 g水葫芦粉末超声分散于1 L FeCl₃(0.1 mol·L⁻¹)溶液中,搅拌24 h,将粉末过滤分离烘干,置于厌氧气氛的马弗炉中500℃热解2 h,用去离子水清洗数次后烘干研磨过100目筛,得到磁性水葫芦生物炭(MWB). 再分别将0.008、0.008和0.02 mol的MnSO₄·H₂O、(NH₄)₂S₂O₈和(NH₄)₂SO₄溶于40 mL去离子水中,称取一定量MWB加入到上述溶液后充分混合,将溶液体系置于140℃的水热反应釜中反应12 h,最终得到 α -MnO₂/MWB.

将 α -MnO₂/MWB负载比为1:5、1:3、1:2和1:1的复合材料标记为 α -MnO₂/MWB(1:5)、 α -MnO₂/MWB(1:3)、 α -MnO₂/MWB(1:2)和 α -MnO₂/MWB(1:1). 将无铁氧化物和MnO₂负载的水葫芦生物炭标记为WB,负载 α -MnO₂的水葫芦生物炭标记为 α -MnO₂/WB.

1.3 催化剂的表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 300)及其集合的能谱仪(EDS)对材料的形貌特征和元素组成进行表征;比表面积孔径分析仪(BET, micromeritics ASAP2460)用于分析材料的比表面积和孔隙分布;X射线衍射仪(XRD, BRUKER D8 Advance)对材料的晶型结构进行表征;X射线光电子能谱技术(XPS, Thermo Fisher Scientific K-Alpha)对材料的化学元素价态变化及组成进行研究;傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR, PE FT-IR Frontier)检测分析材料的表面官能团.

1.4 催化降解实验

批量降解实验均在10 mL玻璃瓶中进行. 将一定量的 α -MnO₂/MWB和PMS分别加入到4 mL 1 mg·L⁻¹的BDE-47溶液中,初始pH利用0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄和0.1 mol·L⁻¹ NaOH进行调节,于160 r·min⁻¹摇床中振荡24 h,恒温25℃. 当到达既定的动力学时间点时,取出样品加入100 μ L乙醇终止反应,随后加入4 mL萃取剂(正己烷:甲基叔丁基醚=1:1)进行超声萃取,重复萃取3次,得到的萃取液经氮吹浓缩后定容,并通过高效液相色谱仪进行检测. 每组样品设置3个平行,取其平均值.

BDE-47的HPLC检测条件: C18反向色谱柱(Ace 5 C18, 150×4.6 mm, 5 μ m particles, Supelco, Bellefonte, PA, USA),流动相是体积比为90:10的甲醇与水,流速1 mL·min⁻¹,进样体积20 μ L,检测波长235 nm,柱温30℃.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征分析

α -MnO₂/MWB复合材料外观为黑色粉末状固

体,具有较强的磁性,如图 1 所示,在外部磁力的作用下,材料能够很好地与水体分离,以实现回收利用。



图 1 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 的磁性分离

Fig. 1 Magnetic separation of $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$

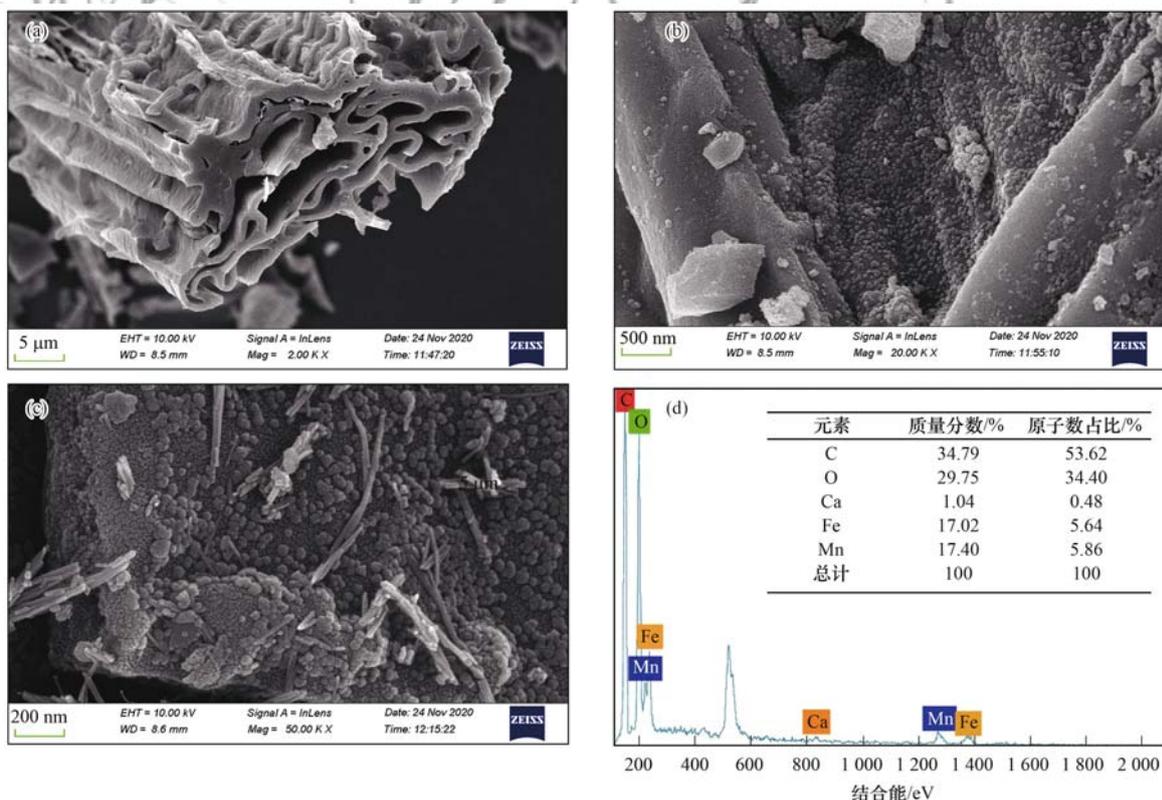
WB、MWB 和 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 这 3 种材料的扫描电镜图如图 2 所示, WB 呈现出常见的不规则多孔结构,表面较为光滑,而经改性热解制成的 MWB,表面相对粗糙,大量颗粒附着,为 FeCl_3 在高温下生成的铁氧化物^[20]。在 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 的电镜图中可以明显看到[图 2(c)],粗糙的材料表面负载有水

热反应形成的针状二氧化锰^[21,22],铁氧化物和针状二氧化锰分布在生物炭表面,较为分散. EDS 谱图显示[图 2(d)], $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 复合材料中主要含有 C (34.79%)、O (29.75%)、Fe (17.02%) 和 Mn (17.40%) 元素,材料的负载比与理论值(1:2)相近. 使用 BET 分析测试了材料的比表面积、孔容积和平均孔径(表 1), $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 复合材料的平均孔径相对于 WB 减小,比表面积和孔容积远高于其前驱体,分别达到 $98.64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.360 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,能拥有更多的活性位点。

表 1 WB、MWB 和 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 的 BET 分析

材料	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容积 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$
WB	7.85	0.022	36.04
MWB	11.83	0.015	22.44
$\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$	98.64	0.360	25.81

FT-IR 光谱图如图 3(a)所示,在 3439 、 1616 、 1417 和 1044 cm^{-1} 处有 4 种振动峰,分别属于 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 峰^[23], $700 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰属于金属氧峰^[24]。对比图谱可知,金属氧化物的引入会使材料表面官能团峰位发生略微移动,如 $\text{C}=\text{C}$ 峰从 1425 cm^{-1} 偏移至 1402 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ 峰从 1044 cm^{-1} 偏移至 1074 cm^{-1} 。



(a)、(b)和(c)分别为 WB、MWB 和 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 的 SEM 图,(d)为 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 的 EDS 图

图 2 材料的 SEM-EDS 图

Fig. 2 SEM-EDS images of materials

C=O 峰值随着铁氧化物和 α - MnO_2 的加入而增强, C—O 峰随着 α - MnO_2 的形成有所减弱, 表明 C=O 和 C—O 官能团可能参与了 α - MnO_2 与磁性生物炭的结合, 生物炭的含氧官能团会与金属离子反应形成络合物^[20].

XRD 谱图显示[图 3(b)], 原始生物炭中 $20^\circ \sim 25^\circ$ 附近出现较强的峰, 被认为是生物炭的石墨化非晶体结构^[25], 而后随着铁氧化物和 α - MnO_2 的掺杂, 铁氧化物和 α - MnO_2 覆盖在生物炭表面, 导致该峰明显弱化. 对于 α - MnO_2 的谱图, 位于 12.7° 、

18.1° 、 28.8° 、 37.5° 、 41.9° 、 49.8° 、 56.3° 、 60.2° 和 69.7° 的特征衍射峰分别对应着 (110)、(200)、(310)、(211)、(301)、(411)、(600)、(521) 和 (541) 面, 属于 α - MnO_2 (JCPDS 44-0141)^[21]. 对于磁性生物炭 MWB, 在 30.1° 、 35.4° 、 43.1° 、 57.0° 和 62.6° 处检测到 Fe_3O_4 的峰 (JCPDS 88-0866), 在 54.1° 处检测到 Fe_2O_3 较弱的峰 (JCPDS 33-0664)^[20]. 显然, α - MnO_2 /MWB 材料的图谱中同时包含了 α - MnO_2 和 Fe_3O_4 的峰, 证明了该复合材料已成功合成.

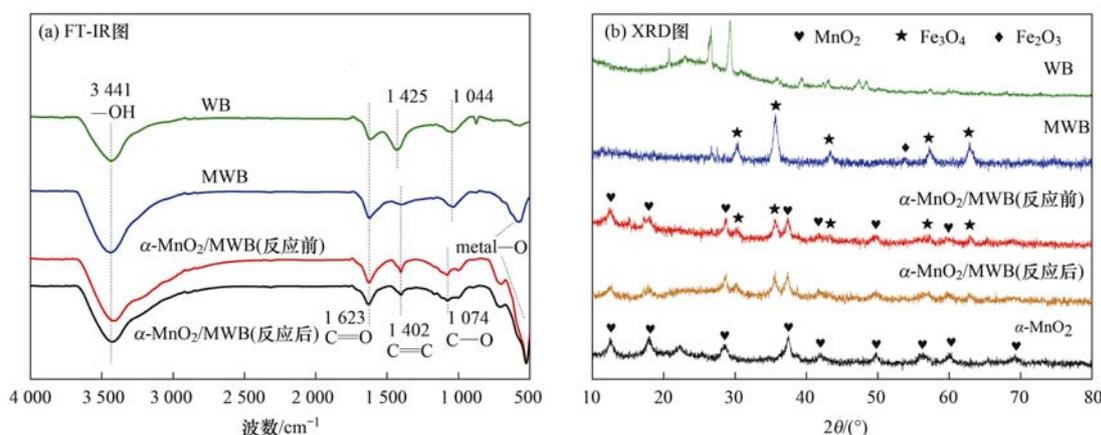


图3 WB、MWB 和 α - MnO_2 /MWB (反应前后) 的 FT-IR 图和 XRD 图

Fig. 3 FT-IR and XRD spectra of WB, MWB, and α - MnO_2 /MWB (before/after reaction)

2.2 不同体系中 BDE-47 的去除

具有多孔结构和高比表面积 α - MnO_2 /MWB 复合材料, 可能会对 BDE-47 产生吸附作用, 从而影响后续的催化反应, 因此首先研究材料对 BDE-47 的吸附[图 4(a)]. 在没有 PMS 的条件下, WB、MWB、 α - MnO_2 /WB、 α - MnO_2 /MWB 和 α - MnO_2 对 BDE-47 皆无明显吸附, 24 h 后吸附率均在 10% 以下, 表明在催化体系下, 吸附去除 BDE-47 不会成为影响其催化效果的主要因素.

随后, 利用材料活化 PMS 对 BDE-47 进行降解, 如图 4(b) 所示. 在 BDE-47 浓度 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、材料投加量 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、PMS 浓度 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{pH} = 7.0$ 的条件下, 仅有 PMS 以及利用生物炭活化 PMS 的体系对降解的作用很小 (10% 以下), 在此条件下 POPs 无法被有效降解. 而单独 α - MnO_2 能够较好地活化 PMS 降解污染物, 反应 4 h 降解率为 60%, 24 h 后达到 81%, 据 Saputra 等^[12] 的研究, α - MnO_2 中 Mn(III) 和 Mn(IV) 之间的电子传递使 PMS 分解产生了活性自由基, 此类自由基能高效降解目标污染物. 相比之下, 将 α - MnO_2 负载于生物炭上的材料 (α - MnO_2 /WB) 的催化降解能力有所增强, 24 h 后降解率达到 87%, 这是由于 α - MnO_2 分散在多孔道

结构的生物炭表面, 使其表面活性位点增多^[11].

α - MnO_2 /MWB + PMS 体系对 BDE-47 有最佳的降解效果, 反应 4 h 降解率为 80%, 24 h 后达到 94%, 前 4 h 的降解过程基本遵循拟一级动力学, 降解速率常数 (k_{obs}) 为 0.3896 h^{-1} ($R^2 = 0.95$). 意味着铁氧化物的加入不仅赋予了复合材料磁性效果, 且对材料催化性能有正面作用. 该结果与 Li 等^[20] 的研究相似, 生物炭和锰铁氧化物的结合能加速氧化剂的活化, Mn(II) 和 Fe(II) 之间的循环再生是其主要原因之一. 也有研究发现, Mn 和 Fe 对 PMS 的活化具有显著的协同作用^[17,26].

2.3 催化降解影响因素分析

2.3.1 不同 α - MnO_2 /MWB 负载比

采用不同 α - MnO_2 /MWB 负载比的复合材料催化 PMS 降解 BDE-47[图 5(a)], 发现 α - MnO_2 /MWB 负载比对复合材料的催化性能有较大的影响. 随着其负载比从 1:5 增加到 1:2, 反应 4 h 后 BDE-47 降解率明显从 41% 提高到 80%, 因 α - MnO_2 能够有效活化 PMS, α - MnO_2 在复合材料中含量适当增加时, 会使复合材料的活性点位增多, 更好地与 PMS 结合. 而 α - MnO_2 /MWB 负载比为 1:2 和 1:1 时, 两者降解率无显著差异, α - MnO_2 的过量加入并无正面效

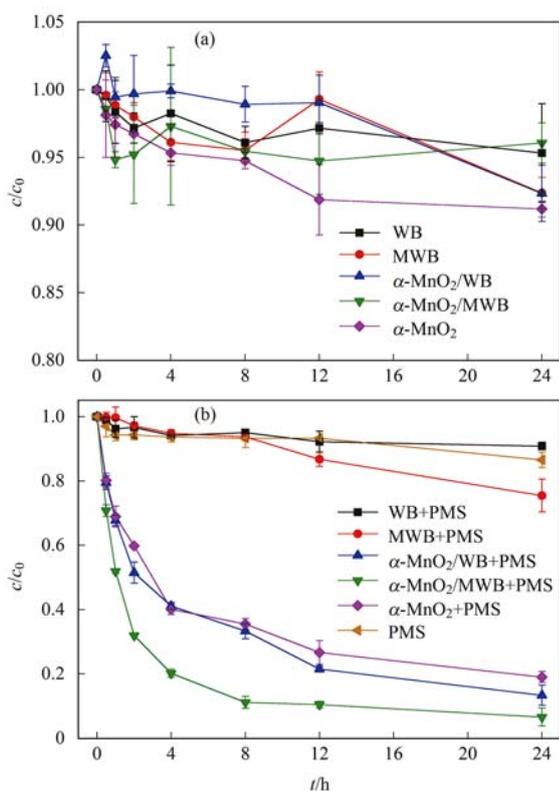


图 4 不同体系下 BDE-47 的去除

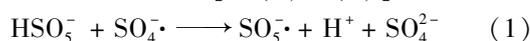
Fig. 4 Removal of BDE-47 in different systems

果. 因此, 考虑到经济成本等因素, $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 的最佳负载比为 1:2.

2.3.2 氧化剂浓度和催化剂投加量

材料活化 PMS 对 BDE-47 的降解不仅仅取决于材料的组成, 还受其他反应参数(如 PMS 浓度、催

剂投加量和初始 pH) 的影响. 在不同浓度 PMS 下 BDE-47 的降解动力学如图 5(b) 所示, 当 PMS 浓度由 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, BDE-47 的降解效率也逐渐提高, 其 k_{obs} 从 0.1909 h^{-1} 增至 0.3896 h^{-1} , 因更多的 PMS 被催化剂激活, 产生了更多的活性物质, 加快了反应速率. 当 PMS 浓度继续升高至 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BDE-47 的降解速率变化不大, 其原因: 一是定量的催化剂仅能提供有限的活性位点, 无法迅速活化全部 PMS, 产生的活性物质有限; 二是 PMS 投加过量时, 产生的自由基之间存在淬灭反应, 削减了活性自由基[式(1)~(3)]^[19,27].



在不同 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 复合材料投加量条件下, BDE-47 的降解动力学如图 5(c) 所示. 当材料投加量为 $0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BDE-47 的降解率就能达到 90% 以上. 随着投加量从 $0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, BDE-47 的降解效率逐渐升高, k_{obs} 从 0.1708 h^{-1} 增至 0.3623 h^{-1} , 总降解率基本不变. 催化剂投加量继续从 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 降解率反而有略微降低, 可能是过量的催化剂消耗了部分自由基, 导致用于降解污染物的自由基较少^[24].

2.3.3 初始 pH

同样也考察了初始 pH 对 BDE-47 降解的影响 [图 5(d)]. 在初始 pH 为 7 和 9 时, $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$

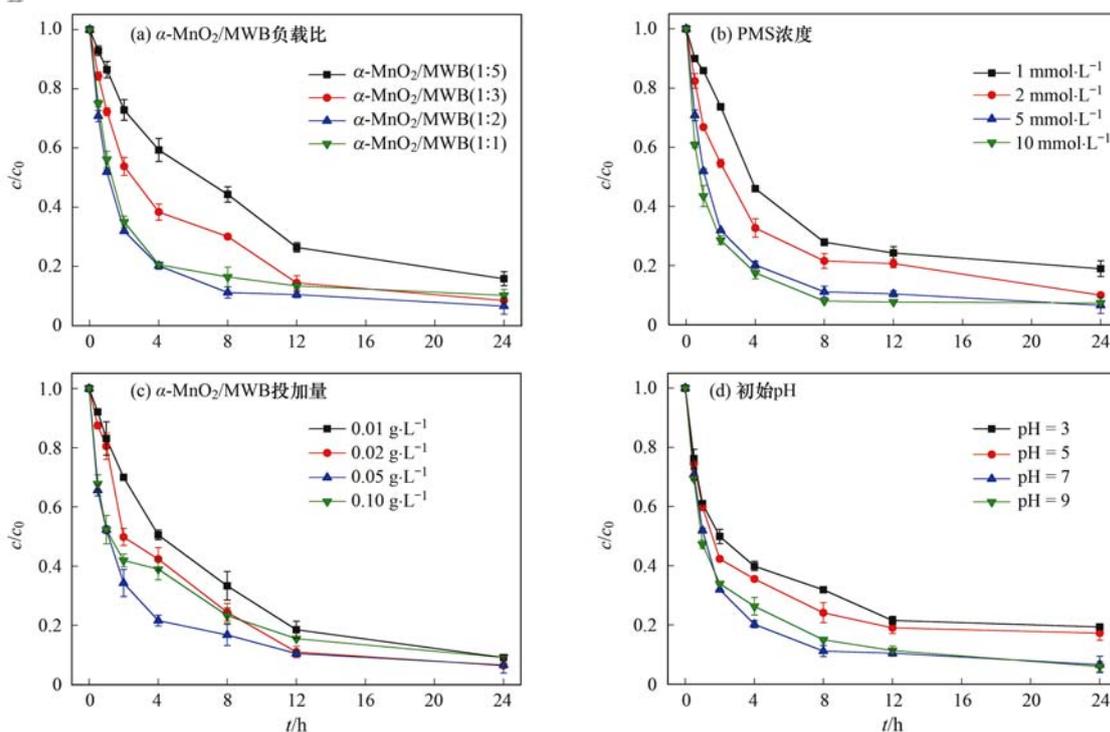


图 5 单因素对 BDE-47 降解的影响

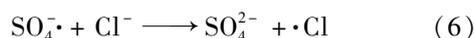
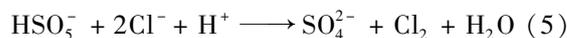
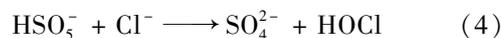
Fig. 5 Effect of single factors on BDE-47 degradation

活化 PMS 都表现出稳定的 BDE-47 降解性能, 24 h 后降解率均达到 94% 左右, 偏碱性条件并没有对降解造成影响, 该结果与 Deng 等^[9] 和葛勇建等^[28] 报道的不同, 其原因可能是 BDE-47 不能通过碱活化 PMS 产生的单线态氧和超氧自由基来降解. 而在酸性条件下 (pH = 3 和 pH = 5), 降解率稍有降低, 反应 4 h 降解率为 60% 和 65%, 24 h 后降解率为 81% 和 83%, 该现象可解释为锰会在酸性环境中浸出, 破坏 α -MnO₂ 结构, 从而影响产生的活性物种的数量^[22]. 总体来说, 在较宽的 pH 范围内 α -MnO₂/MWB 能够保持良好的催化活性.

2.3.4 共存无机阴离子和腐殖酸

探索该复合材料的实际应用是研究高级氧化体系的重要环节之一. 因此, 本文研究了实际环境中常见的阴离子对体系的影响 (图 6). 当阴离子浓度为 1 mmol·L⁻¹ 和 10 mmol·L⁻¹ 时, NO₃⁻ 和 HCO₃⁻ 对降解的影响很微弱, 该结果和 Nie 等^[29] 的研究结果相似. Cl⁻ 则会显著抑制 BDE-47 的降解, 并随着离子浓度变大, 抑制作用增强, 24 h 后降解率从 94% 降

低至 65% 和 23%. 见公式 (4) ~ (8), PMS 能将 Cl⁻ 氧化成活性较小的活性氯物质 (如 HOCl 和 Cl₂)^[29], Cl⁻ 也会消耗 SO₄⁻· 和 ·OH 生成活性更低的活性氯物种^[30], 从而阻碍 BDE-47 的降解.



腐殖酸 (HA) 是环境中普遍存在的大分子有机物质. 本实验将不同浓度的 HA 加入到氧化体系中以探究其对 BDE-47 降解的影响, 如图 6 (b) 所示. HA 会对 BDE-47 的降解产生不利影响, HA 浓度为 1 mg·L⁻¹ 时, 4 h 降解率为 54%, 24 h 后降解率为 87%, 当 HA 浓度进一步增加到 10 mg·L⁻¹ 时, 抑制程度也随之增大, 24 h 后降解率较未添加 HA 的下降了 59%. 结果表明在添加 HA 后, HA 会与 BDE-47 竞争消耗 SO₄⁻· 和 ·OH, 导致 PMS 活化产生的自由基有效性降低, 从而抑制目标污染物的降解^[7].

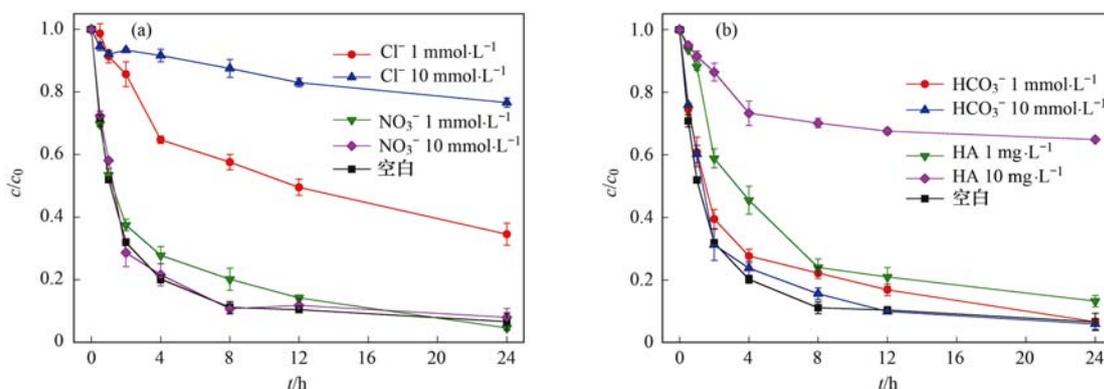


图 6 不同浓度 Cl⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻ 和 HA 对 BDE-47 降解的影响

Fig. 6 Effects of different Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, and HA concentrations on BDE-47 degradation

2.4 催化机制研究

α -MnO₂/MWB 复合材料能有效活化 PMS 降解 BDE-47, 对其催化机制进行了实验探究. 为了识别体系降解 BDE-47 的主要活性物质, 进行淬灭实验验证体系主要活性物种. 乙醇可以有效地淬灭 SO₄⁻· 和 ·OH, 而叔丁醇对 ·OH 的淬灭常数更高^[31,32], 通过高低浓度和不同淬灭剂的实验, 可以阐明 SO₄⁻· 和 ·OH 对 BDE-47 降解的贡献. 如图 7 所示, 在添加 500 mmol·L⁻¹ 叔丁醇后, BDE-47 的降解几乎被完全抑制 (15%), 当叔丁醇浓度降低至 5 mmol·L⁻¹, 抑制作用有所缓和 (76%), 说明 ·OH 是致使 BDE-47 降解的自由基之一. 而利用 5 mmol·L⁻¹、500 mmol·L⁻¹ 乙醇作为淬灭剂时, BDE-

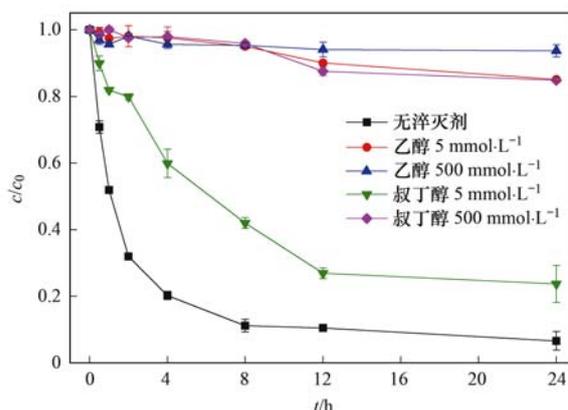


图 7 两种淬灭剂 (乙醇和叔丁醇) 对 BDE-47 降解的影响

Fig. 7 Effects of two quenchers (EtOH and TBA) on BDE-47 degradation

47 的降解都被明显抑制 (15% 以下), 由此推断, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 都是导致 BDE-47 降解的自由基, 其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 占据主要作用.

为了探究材料中 Mn 和 Fe 对于 PMS 的活化机制, 采用 XPS 分析 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 在反应前后各元素价态变化. 从 XPS 全扫图 [图 8(a)] 中可以观察到 C (284.8 eV)、O (529.7 eV)、Mn (642.1 eV、653.8 eV) 和 Fe (710.9 eV、724.9 eV) 这 4 种元素峰. 从 Mn $2p_{3/2}$ 谱图可知 [图 8(b)], 在 641.9 eV 和 643.3 eV 处可分离出两个峰, 分别属于 Mn(III) 和 Mn(IV), 其相对含量分别是 60.7% 和 39.2%, 经过 24 h 的催化反应后, Mn(III) 和 Mn(IV) 的相对含量变为 53.9% 和 46.1%, 表明在 PMS 催化活化过程中

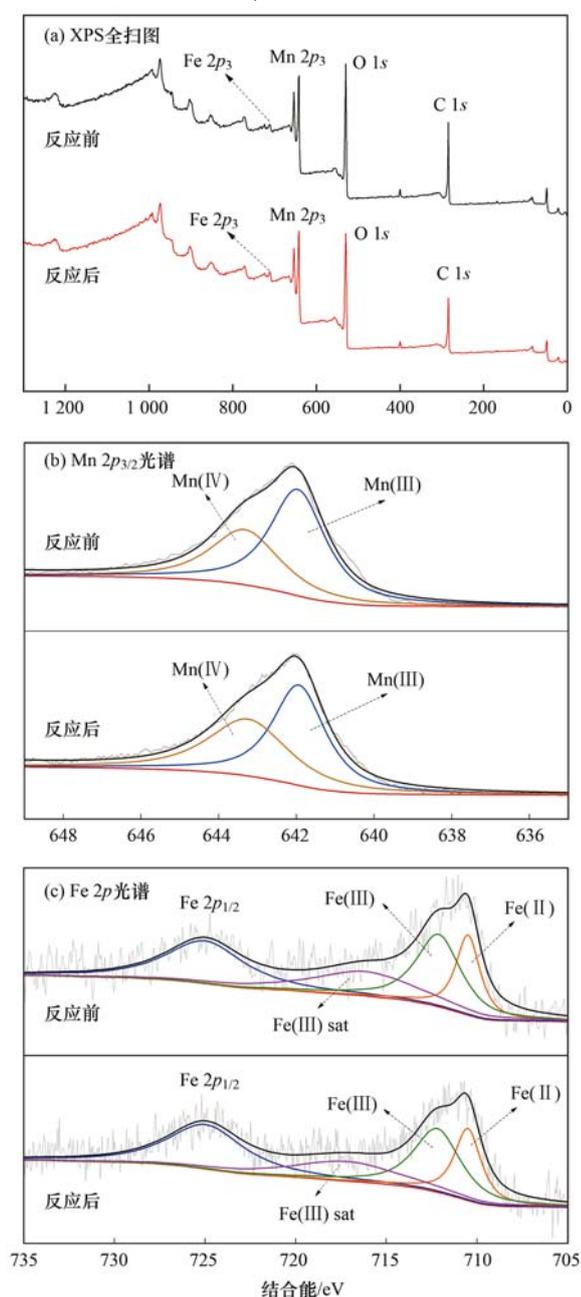
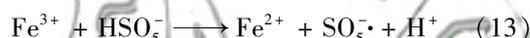
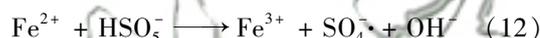


图 8 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 反应前后 XPS 图谱

Fig. 8 XPS patterns of $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ before/after reaction

Mn 元素发生了价态变化^[27]. Fe 2p 图谱见图 8(c), 其主要峰可分为 Fe(II) (710.5 eV)、Fe(III) (712.2 eV) 以及铁的卫星峰 (717.1 eV、724.9 eV), 催化反应前后 Fe(II) 和 Fe(III) 的相对含量分别从 37.5% 和 62.5% 变化为 39.2% 和 60.8%, 说明 Fe 元素也参与了氧化还原过程. 由于 Mn 物种是该催化剂的主要反应物质, 其快速的氧化还原循环是活化 PMS 的关键, Fe(II) 和 Fe(III) 之间的价态变化可能会加速 Mn 的循环再利用^[18], 达到一定的促进效果. 基于上述研究以及自由基淬灭实验, 推测 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 活化 PMS 的催化机制如下 [式 (9) ~ (13)]^[12,18]:



2.5 催化剂的重复利用性与稳定性

催化剂的重复利用性能和稳定性是其实际应用的必要前提之一, 决定着污染处理过程是否经济环保. $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 中铁氧化物的引入使得复合材料具有较强的磁性, 利用外界磁力将复合材料回收循环 4 次用于活化 PMS 降解 BDE-47, 以此评价 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 的重复利用性能, 其降解动力学如图 9 所示. 从第二次循环开始, BDE-47 的降解效率略有降低, k_{obs} 从 0.3896 h^{-1} 降低至 0.3308 h^{-1} , 这可能归因于污染物降解产生的中间体吸附在材料表面, 通过常规的水洗无法将其完全脱除, 也可能是锰在水溶液中有轻微浸出导致了活性位点减少, 削弱了材料的催化活性^[6,33,34]. 但 24 h 后总降解率基本稳定, 4 次重复利用皆保持在 90% 以上. 结合反应前

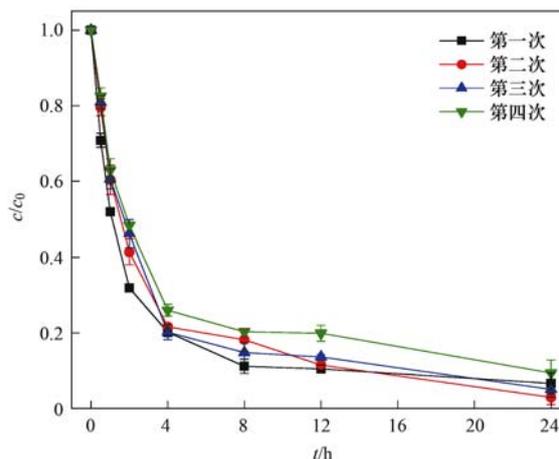


图 9 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ 重复利用对 BDE-47 降解的影响

Fig. 9 Catalytic activity of reused $\alpha\text{-MnO}_2/\text{MWB}$ on BDE-47 degradation

后复合材料 FT-IR、XRD 和 XPS 全扫图的对比,证明催化降解过程并不能显著改变其物理和化学性质, α -MnO₂/MWB 的稳定性好、重复利用性能佳,是具备实际修复 POPs 污染潜力的修复材料。

3 结论

(1) 采用水热法成功合成了比表面积为 98.64 m²·g⁻¹ 的磁性复合材料 α -MnO₂/MWB, 该复合材料的催化性能明显优于纯 α -MnO₂, 且重复利用 4 次, 仍保持着良好的催化性能。

(2) 在 α -MnO₂/MWB 负载比为 1:2、催化剂投加量为 0.05 g·L⁻¹、PMS 浓度为 5 mmol·L⁻¹、初始 pH 为 7、BDE-47 浓度为 1 mg·L⁻¹ 的条件下, 对污染物的降解效果最佳, 反应 4 h 降解率为 80%, 反应 24 h 后降解率达到 94%。

(3) Cl⁻ 和 HA 会对 α -MnO₂/MWB + PMS 体系降解 BDE-47 产生抑制作用, 且随着 Cl⁻ 和 HA 的浓度升高抑制作用增强。

(4) SO₄^{·-} 和 ·OH 均为 α -MnO₂/MWB + PMS 体系中降解 BDE-47 的自由基, 其中 SO₄^{·-} 占据主要作用。

参考文献:

- [1] Xiong J K, Li G Y, An T C, *et al.* Emission patterns and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers and bromophenols in water and sediments from the Beijiang River, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 596-603.
- [2] 屈子涵, 唐玉霖, 秦晓, 等. 我国水环境中主要阻燃剂及其处理[J]. *化工进展*, 2020, **39**(S1): 250-255.
- Qu Z H, Tang Y L, Qin X, *et al.* Main flame retardants in China's water environment and their treatment [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **39**(S1): 250-255.
- [3] Tang S Y, Liu H, Yin H, *et al.* Effect of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) and its metabolites on cell viability, oxidative stress, and apoptosis of HepG2 [J]. *Chemosphere*, 2018, **193**: 978-988.
- [4] 黄铸颖, 李海燕, 吴启航, 等. 溴代阻燃剂环境污染及毒性研究进展 [J]. *环境与健康杂志*, 2014, **31**(11): 1026-1032.
- Huang Z Y, Li H Y, Wu Q H, *et al.* Environmental pollution and toxicity of brominated flame retardants: a review of recent studies [J]. *Journal of Environment and Health*, 2014, **31**(11): 1026-1032.
- [5] Peng Y H, Chen M K, Shih Y H. Adsorption and sequential degradation of polybrominated diphenyl ethers with zerovalent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**: 844-850.
- [6] Huang M, Wang Y, Wan J Q, *et al.* Facile construction of highly reactive and stable defective iron-based metal organic frameworks for efficient degradation of Tetrabromobisphenol A via persulfate activation [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **256**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113399.
- [7] Sharma J, Mishra I M, Dionysiou D D, *et al.* Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **276**: 193-204.
- [8] Saputra E, Muhammad S, Sun H Q, *et al.* Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142-143**: 729-735.
- [9] Deng J, Ge Y J, Tan C Q, *et al.* Degradation of ciprofloxacin using α -MnO₂ activated peroxymonosulfate process: effect of water constituents, degradation intermediates and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 1390-1400.
- [10] Liu J L, An F X, Zhu C Y, *et al.* Efficient transformation of DDT with peroxymonosulfate activation by different crystallographic MnO₂ [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **759**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142864.
- [11] Huang C, Wang Y L, Gong M, *et al.* α -MnO₂/Palygorskite composite as an effective catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of Rhodamine B [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **230**, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115877.
- [12] Saputra E, Muhammad S, Sun H Q, *et al.* Different crystallographic one-dimensional MnO₂ nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(11): 5882-5887.
- [13] 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.
- [14] Luo H Y, Lin Q T, Zhang X F, *et al.* New insights into the formation and transformation of active species in nZVI/BC activated persulfate in alkaline solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **359**: 1215-1223.
- [15] Son E B, Poo K M, Mohamed H O, *et al.* A novel approach to developing a reusable marine macro-algae adsorbent with chitosan and ferric oxide for simultaneous efficient heavy metal removal and easy magnetic separation [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **259**: 381-387.
- [16] Li X P, Wang C B, Zhang J G, *et al.* Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: a critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **711**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134847.
- [17] 夏文君, 刘锋, 郝尚斌, 等. 石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙 G [J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2202-2210.
- Xia W J, Liu F, Hao S B, *et al.* Degradation of OG with peroxymonosulfate activated by a MnFe₂O₄-graphene hybrid [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2202-2210.
- [18] Du J K, Bao J G, Liu Y, *et al.* Facile preparation of porous Mn/Fe₃O₄ cubes as peroxymonosulfate activating catalyst for effective bisphenol A degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **376**, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.177.
- [19] 李立, 吴丽颖, 董正玉, 等. 高晶度 Mn-Fe LDH 催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料 RBK5 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2736-2745.
- Li L, Wu L Y, Dong Z Y, *et al.* Degradation of RBK5 by high crystallinity Mn-Fe LDH catalyst activating peroxymonosulfate [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2736-2745.
- [20] Li L, Lai C, Huang F L, *et al.* Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides [J]. *Water Research*, 2019, **160**:

- 238-248.
- [21] Wang X, Li Y D. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2003, **9**(1): 300-306.
- [22] 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.
- [23] Zhou H, Zhu X Y, Chen B L. Magnetic biochar supported α - MnO_2 nanorod for adsorption enhanced degradation of 4-chlorophenol via activation of peroxydisulfate[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **724**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138278.
- [24] Wan Z, Wang J L. Degradation of sulfamethazine antibiotics using Fe_3O_4 - Mn_3O_4 nanocomposite as a Fenton-like catalyst[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, **92**(4): 874-883.
- [25] Cakici M, Kakarla R R, Alonso-Marroquin F. Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like MnO_2 structured electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **309**: 151-158.
- [26] Kang Y G, Yoon H, Lee C S, *et al.* Advanced oxidation and adsorptive bubble separation of dyes using MnO_2 -coated Fe_3O_4 nanocomposite[J]. *Water Research*, 2019, **151**: 413-422.
- [27] Zhou Z G, Du H M, Dai Z H, *et al.* Degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activated by MnO_2 with different crystalline structures: Catalytic performances and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **374**: 170-180.
- [28] 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 等. 碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5116-5123.
- Ge Y J, Cai X W, Lin H, *et al.* Base activation of peroxymonosulfate for the degradation of ciprofloxacin in water [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5116-5123.
- [29] Nie M H, Zhang W J, Yan C X, *et al.* Enhanced removal of organic contaminants in water by the combination of peroxymonosulfate and carbonate [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **647**: 734-743.
- [30] Xie P C, Zhang L, Chen J H, *et al.* Enhanced degradation of organic contaminants by zero-valent iron/sulfite process under simulated sunlight irradiation[J]. *Water Research*, 2019, **149**: 169-178.
- [31] Li H C, Shan C, Pan B C. Fe(III)-doped g- C_3N_4 mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds via high-valent iron-oxo Species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(4): 2197-2205.
- [32] Ye S J, Zeng G M, Tan X F, *et al.* Nitrogen-doped biochar fiber with graphitization from *Boehmeria nivea* for promoted peroxymonosulfate activation and non-radical degradation pathways with enhancing electron transfer[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **269**, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118850.
- [33] 李强, 唐海, 张昊楠, 等. α - Fe_2O_3 砂芯微球制备及紫外辅助下活化 PMS 降解 AO7 [J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(9): 3832-3839.
- Li Q, Tang H, Zhang H N, *et al.* Preparation of α - Fe_2O_3 sand core microspheres for the activation of UV-assisted peroxymonosulfate on the degradation of AO7 [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(9): 3832-3839.
- [34] Yang S S, Huang Z Y, Wu P X, *et al.* Rapid removal of tetrabromobisphenol A by α - Fe_2O_3 -x @ Graphene @ Montmorillonite catalyst with oxygen vacancies through peroxymonosulfate activation: Role of halogen and α -hydroxyalkyl radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118129.

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)