

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

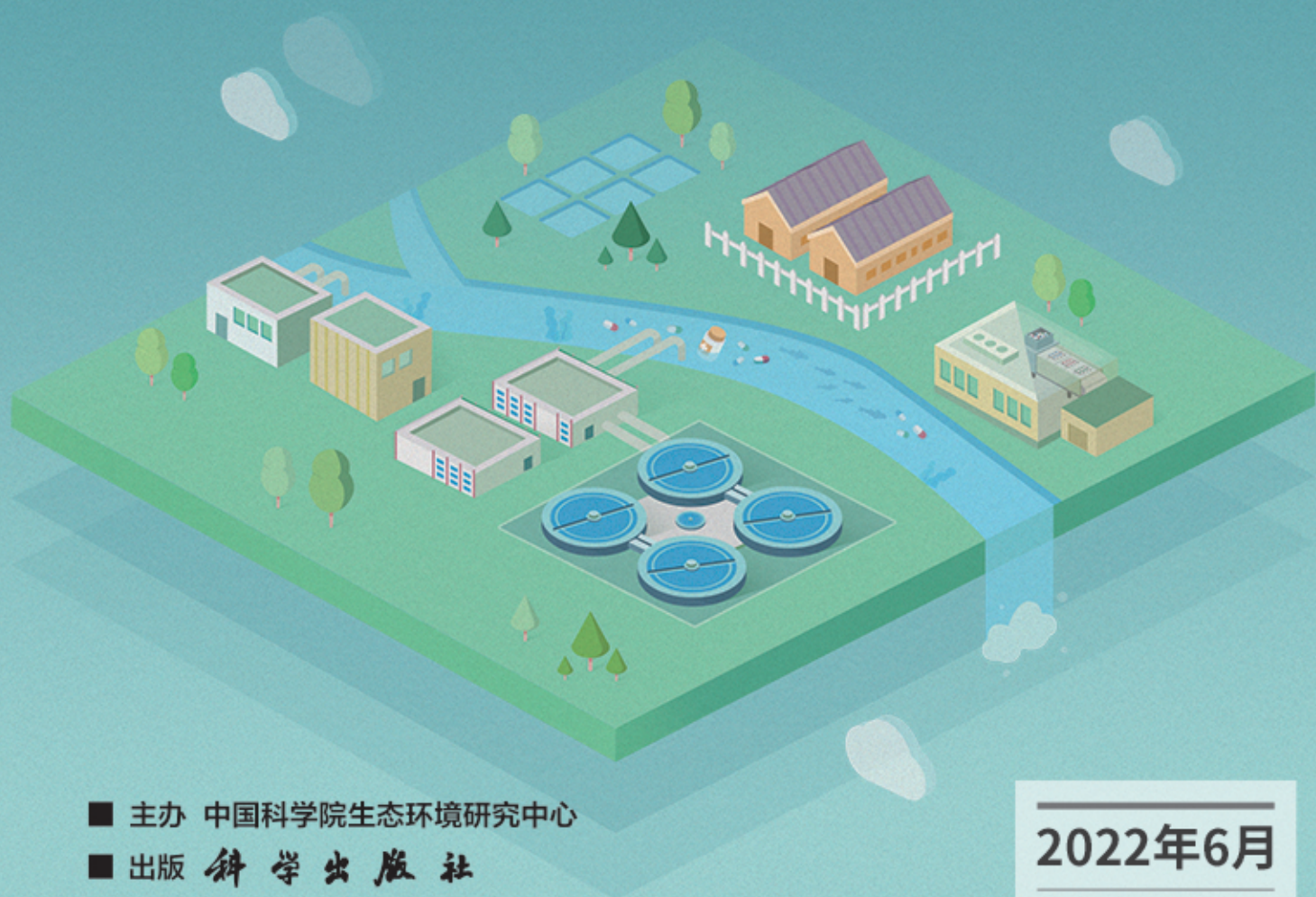
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价

武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年6月

第43卷 第6期
Vol.43 No.6

目次

COVID-19 管控期间气象条件变化对京津冀 PM _{2.5} 浓度影响	邱雨露, 陈磊, 朱佳, 马志强, 李梓铭, 郭恒, 唐颖潇 (2831)
新冠疫情管控措施对郑州市 PM _{2.5} 浓度、粒径分布、组分和来源的影响	黄兵役, 王申博, 和兵, 薛若雨, 高更宇, 张瑞芹 (2840)
COVID-19 管控期间苏州市 PM _{2.5} 中金属元素浓度变化及来源解析	缪青, 杨倩, 吴也正, 魏恒, 周民锋, 张晓华, 邹强 (2851)
2015 ~ 2019 年南京北郊碳质气溶胶组成变化	谢添, 曹芳, 章炎麟, 林煜棋, 范美益, 宋文怀, 鲍孟盈, 项妍琨, 赵祝钰, 杨笑影, 谢锋, 张煜炯, 俞浩然, 张子金, 邢佳莉 (2858)
基于受体和化学传输的综合模型解析重庆 PM _{2.5} 来源	彭超, 李振亮, 曹云攀, 蒲茜, 方维凯, 王晓宸, 汪凌韬 (2867)
保定市冬季 PM _{2.5} 的氧化潜势特征及其影响来源分析	吴继炎, 杨池, 张春燕, 范美益, 吴爱坪, 章炎麟 (2878)
南京江北新区 PM _{2.5} 中水溶性有机氮的污染特征及其来源	关璐, 丁铖, 张毓秀, 胡建林, 于兴娜 (2888)
广西十万大山背景点 PM _{2.5} 中非极性有机气溶胶组成及来源解析	邢佳莉, 曹芳, 王谦, 张煜炯, 章炎麟 (2895)
大气多环芳烃区域迁移转化模型比较与关键影响因素: 以京津冀地区为例	张馨露, 刘世杰, 韩美丽, 苏超, 张志鹏, 马琳琳, 李洋, 程苗苗 (2906)
基于过程分析的京津冀区域典型城市臭氧成因	唐颖潇, 姚青, 蔡子颖, 丁净, 樊文雁, 杨旭, 韩素芹 (2917)
天津市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染特征及气象影响分析	肖致美, 李源, 孔君, 李鹏, 蔡子颖, 高璟, 徐虹, 戴运峰, 邓小文 (2928)
2016 ~ 2020 年山东省空气质量时空分布特征及影响因素分析	周梦鸽, 杨依, 孙媛, 张凤英, 李永华 (2937)
河南省臭氧污染趋势特征及敏感性变化	晏洋洋, 尹沙沙, 何秦, 秦凯, 张瑞芹 (2947)
热带气旋对珠三角秋季臭氧污染的影响	赵伟, 吕梦瑶, 卢清, 高博, 梁小明, 刘明, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (2957)
武汉市夏季大气挥发性有机物实时组成及来源	苏维峰, 孔少飞, 郑煌, 陈楠, 祝波, 全继宏, 祁士华 (2966)
运城市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	温肖宇, 赵文婷, 罗淑贞, 张强, 王姝涛, 马俊杰, 刘新罡 (2979)
我国地表水新烟碱类杀虫剂对水生生物安全的威胁	范丹丹, 刘红玲, 杨柳燕 (2987)
长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价	武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌 (2996)
内蒙古东北部地区地下-地表饮用水源多环芳烃污染特征与风险	张坤峰, 昌盛, 付青, 樊月婷, 王思瑞, 孙兴滨, 王山军 (3005)
不同尺度土地利用方式对地表水环境质量的影响及驱动机制	宋静雯, 张学霞, 姜东旸, 赵丞豪, 李鹏飞 (3016)
高原湖泊周边浅层地下水: 氮素时空分布及驱动因素	李桂芳, 杨恒, 叶远行, 陈清飞, 崔荣阳, 陈安强, 张丹 (3027)
青海湖沉积物重金属分布及其潜在生态风险分析	张雅然, 车霏霏, 付正辉, 许野, 李薇 (3037)
东江湖表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评价	赵晓亮, 李响, 卢洪斌, 卢少勇, 王涛, 张森霖, 国晓春, 张静, 弥启欣, 刘晓贺, 宋书峰 (3048)
湖泊沉积物有机磷释放动力学特征及水质风险	刘哲哲, 倪兆奎, 刘思儒, 李晓秀, 王圣瑞 (3058)
长三角一体化示范区青浦区水体表层沉积物有机质分布特征、来源解析及污染评价	张智博, 段艳平, 涂耀仁, 罗鹏程, 高峻 (3066)
香溪河流域微塑料的分布特征及其迁移规律分析	陈圣盛, 李卫明, 张坤, 熊伟唯, 张续同, 刘子健 (3077)
城市水体微塑料垂向分布下附着细菌群落结构和功能响应	陈玉芳, 闫振华, 张燕, 赵海洲 (3088)
2015 ~ 2020 年洪泽湖浮游植物群落结构及其环境影响因子	屈宁, 邓建明, 张祯, 蔡永久, 龚志军, 李明 (3097)
嘉兴南湖不同湖区浮游植物群落结构特征与环境因子关系	王雅雯, 李迎鹤, 张博, 郭云艳, 陈俊伊, 韩松 (3106)
近 20 年来广东省农业面源污染负荷时空变化与来源分析	葛小君, 黄斌, 袁再健, 王栋栋, 王泉泉, 陈佳村, 谢真越 (3118)
长江上游平原丘陵区农业非点源污染输出特征和驱动机制	谭少军, 刘洋, 朱小婕, 刘荷, 邵景安, 邓华 (3128)
高分辨率数据驱动的流域非点源污染输出风险评估方法	顾晶晶, 冶涛涛, 董甲平, 蒋云钟, 曹引, 赵红莉 (3140)
不同面源强度影响下城市河流溶解性有机质光谱特征变化	陈旭东, 高良敏 (3149)
生态沟渠-生物滞留池组合控制农村径流污染	石雷, 杨小丽, 吴青宇, 王亦铭, 徐佳莹 (3160)
不同水力扰动强度对老化 PSMPs 在泥水两相间迁移的影响	吴香香, 艾萍, 李大鹏 (3168)
北京市中心城区屋面径流污染特征及来源分析	席玥, 郭婧, 陶蕾, 田颖, 陈吉吉, 吴悦, 徐藤, 荆红卫, 刘保献 (3177)
不同植被绿色屋顶径流水质年际变化特征	章孙逊, 张守红, 葛德, 闫婧, 杨航, 王任重远, 魏良怡, 张成玉 (3187)
可见光促有机物诱导铁还原的多相类芬顿体系强化效能与机制	曹丝雨, 许路, 付权超, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3195)
4 种典型抗生素在反硝化体系中的去除特性	唐佳, 陈茜, 覃牧川, 唐溪, 唐崇俭 (3204)
农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制	龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 孙雅菲, 秦秦, 周斌, 薛永 (3211)
腐殖酸-重金属对 ANAMMOX 菌脱氮性能的影响及其动力学分析	李芸, 崔楠, 熊星星, 黄志远, 李泽兵, 王东亮, 李朝明, 许丹, 李军 (3221)
2000 ~ 2020 年西南地区植被 NDVI 对气候变化和人类活动响应特征	徐勇, 黄雯婷, 窦世卿, 郭振东, 李欣怡, 郑志威, 靖娟利 (3230)
黄河三角洲湿地不同植被类型下土壤营养元素空间分布及其生态学特征	孙德斌, 栗云召, 于君宝, 杨继松, 杜朝红, 孙丹丹, 凌越, 马元庆, 周迪, 王雪宏, 赵佳怡 (3241)
青藏高原东北部地区表层土壤中全氟化合物的分布特征及来源解析	温祥洁, 陈朝辉, 徐维新, 吴小娟, 郝云庆, 刘伟, 印红玲, 方淑红 (3253)
西南典型“退耕还林”区土地利用/覆被变化对土壤中硒及重金属含量的影响	刘永林, 刘属灵, 吴梅, 田兴磊, 刘双燕 (3262)
贵州普定喀斯特关键带土壤重金属形态特征及风险评价	张倩, 韩贵琳 (3269)
南丹盆地东部山区土壤锆分布特征及其影响因素分析	董秋瑶, 赖书雅, 宋超, 温皓天, 严明疆, 杨振京 (3278)
神农架川金丝猴栖息地重金属污染特征及风险评价	严佳莉, 于紫玲, 余辉亮, 向明灯, 王传华 (3288)
石灰泡石钝化后两种轮作模式对重度镉污染农田土壤的利用及修复	许璐, 周春海, 刘梅, 孔辉, 李元, 黄志红 (3299)
水稻磷盈亏对镉吸收转运的影响	谭文韬, 霍洋, 周航, 仇银燕, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (3308)
改良剂调控下水稻镉累积和土壤溶解性有机质光谱特征的响应	罗会龙, 陈娟, 张云慧, 袁贝, 杨宾, 张昊, 杜平 (3315)
土壤真菌群落对五台山亚高山草甸退化的响应	罗正明, 赫磊, 刘晋仙, 胡砚秋, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰 (3328)
小麦与不同作物多样化轮作对土壤真菌群落的影响	靳海洋, 岳俊芹, 闫雅倩, 张德奇, 杨程, 张素瑜, 李向东, 邵运辉, 方保停, 王汉芳, 秦峰 (3338)
重庆农田土壤有机碳稳定性同位素空间分布特征	廖宇琴, 龙娟, 木志坚, 文首鑫, 李翠莲, 杨志敏, 赵秀兰 (3348)
长江三角洲 2018 年土壤 NO 排放特征	廖加强, 薛金, 王文锦, 朱永慧, 朱安生, 黄凌, 王杨君, 李莉 (3357)
基于多源数据的城市扩张中热环境演变及响应	梁建设, 白永平, 杨雪蕊, 高祖桥, 李玲蔚, 张春悦, 王倩 (3365)
《环境科学》征订启事 (3004) 《环境科学》征稿简则 (3047) 信息 (3252, 3298, 3327)	

可见光促有机物诱导铁还原的多相类芬顿体系强化效能与机制

曹丝雨¹, 许路², 付权超¹, 金鑫², 石烜², 金鹏康^{1,2*}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049)

摘要: 近年来, 亚铁离子活化过硫酸盐的类芬顿(Fe^{2+} -PMS/PS)高级氧化技术发展日趋成熟, 但因 Fe^{3+} 无法还原导致反应停止的问题仍制约其大规模应用. 结果发现, 当把以双酚 A (BPA) 为代表的某些有机物与 Fe^{3+} 和 TiO_2 混合, 所形成的某种络合物可以拓宽 TiO_2 光响应范围捕获可见光, 通过 TiO_2 将光生电子传递给 Fe^{3+} 进行还原, 从而实现 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的无限循环. 依据上述原理, 构建了可见光下 BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS 复合体系来降解 BPA, 并对其催化性能、催化机制和影响因素进行探讨. 结果表明, 该体系具有突出的催化性能, 60 min 内 BPA ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 降解率达到 93.1%, 矿化度达到 70%. 同时验证该体系可以通过双酚 A 自生光电子还原 Fe^{3+} , 60 min 还原得到的 Fe^{2+} 稳态浓度为 $3.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 体系中主要的活性氧化物质为硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 其中 $\cdot\text{OH}$ 贡献率超过 60%. 适当提高 TiO_2 、 Fe^{3+} 和 PS 投加量以及光照强度可以提高 BPA 的降解效果. 该体系在弱酸性条件下处理效果最好, 降解率达到 96.5%, 在中性条件下也有很好的效果; CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 对体系有一定抑制作用.

关键词: Fe^{3+} 还原; 过硫酸盐高级氧化; 可见光催化; 电子传递; 双酚 A

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)06-3195-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202108341

Effectivity of Multiphase Fenton-like System of Iron Reduction Induced by Bisphenol A Authigenic Photoelectron

CAO Si-yu¹, XU Lu², FU Quan-chao¹, JIN Xin², SHI Xuan², JIN Peng-kang^{1,2*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In recent years, the Fenton-like (Fe^{2+} -PMS/PS) advanced oxidation technology of persulfate activated by ferrous ions has been increasingly developed, but the difficulty of Fe^{3+} reduction, which stops the reaction, still restricts its large-scale application. In this study, it was found that when some organic compounds represented by bisphenol A (BPA) were mixed with Fe^{3+} and pristine TiO_2 , some surface structures could broaden the light response range of TiO_2 , capture visible light, and transfer the photoelectrons to Fe^{3+} through TiO_2 for reduction, so as to achieve an infinite cycle of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. According to the above principle, a BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS composite system under visible light was constructed to degrade BPA, and its catalytic performance, catalytic mechanism, and influencing factors were discussed. The results showed that the system had outstanding catalytic performance, the degradation efficiency of BPA ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) reached 93.1%, and the mineralization efficiency reached 70% within 60 min. At the same time, it verified that the system could reduce Fe^{3+} by the authigenic photoelectron of bisphenol A, and the steady-state concentration of Fe^{2+} obtained by 60 min reduction was $3.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The main active oxidizing species in the system were sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), of which the contribution rate of $\cdot\text{OH}$ was more than 60%. An appropriate increase in TiO_2 , Fe^{3+} , and PS dosage and light intensity could improve the degradation effect. The system had the best treatment efficiency under weak acid conditions, and the degradation efficiency reached 96.5%. It also had a good effect under neutral conditions. CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , and SO_4^{2-} had a certain inhibitory effect on the system.

Key words: Fe^{3+} reduction; advanced oxidation of persulfate; visible light catalysis; electron transfer; bisphenol A

近年来, 新兴污染物导致的环境问题引起广泛关注, 许多新兴污染物毒性高, 可生化性差, 传统的生物处理方法难以实现对这类有机物的降解, 而过硫酸盐高级氧化法(AOPs)由于其对新兴污染物的降解能力强且 pH 适用范围广, 逐渐成为研究的热点^[1]. 由过渡金属离子 Fe^{2+} 和 PMS/PS 构成的类芬顿体系, 具有易实施、易去除、成本低和绿色无毒等特点, 因而具有非常广阔的实际应用前景^[2]. 然而由于 Fe^{3+} 的快速积累, Fe^{2+} -PS 类芬顿体系面临反应钝化和持续氧化性能差等问题. 对此, 现有相关研究大多通过大量添加外源电子供体(还原剂^[3,4]、催化剂^[5]或外加电场^[6,7])来实现 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的持续

稳定循环, 上述方法虽然能起到明显还原效果, 但在其实际应用过程中仍然存在运行成本与能耗高、还原剂利用效率低以及易产生二次污染等问题, 因此, 实现 Fe^{3+} 低成本、绿色和高效还原对过硫酸盐高级氧化技术的发展具有重要意义.

太阳能是一种清洁的可再生能源, 而可见光占

收稿日期: 2021-08-31; 修订日期: 2021-10-25

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52100062); 国家自然科学基金项目(52070151); 陕西省重点研发计划项目(2021ZDLSF05-06); 陕西省技术创新引导专项(2020CGXNG-021); 陕西高校新型智库项目

作者简介: 曹丝雨(1997~), 女, 硕士, 主要研究方向为光催化废水处理技术, E-mail: 734709675@qq.com

* 通信作者, E-mail: pkjin@hotmail.com

太阳能通量的 50% 以上^[8], 因此利用可见光来实现 Fe^{2+} -PS 类芬顿体系中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环具有重要意义. 在本课题前期研究中发现, 依据配体到金属的电荷转移 (ligand to metal charge transfer, LMCT) 原理^[9], 利用可见光下有机物与 TiO_2 之间的电荷转移能够实现六价铬的有效还原^[10]. 基于此, 本研究将这一原理应用于 Fe^{3+} -PS 体系中并构建了新型可见光助类芬顿体系 ($\text{BPA-TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{-PS-Vis}$), 旨在未对普通商用 TiO_2 进行任何改性修饰的情况下, 利用可见光下目标污染物与 TiO_2 之间的电荷转移加速铁的循环, 提高 PS 活化效率, 最终实现目标污染物的高效自降解. 并以双酚 A 为模型污染物, 对其催化特性、反应机制和不同反应条件的影响进行系统分析, 以期为过硫酸盐高级氧化降解新兴污染物提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

双酚 A (BPA, GC), 三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR), 氯化亚铁 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR), 5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉 (DMPO, 97%), 均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司. TiO_2 (锐钛矿, 60 nm, 99.8%) 购于上海麦克林生化科技有限公司. 过二硫酸钾 (PS) 和过硫酸氢钾 (PMS) (GR), 1,10-菲罗啉、乙酸、乙酸铵、碘化钾、碳酸氢钠、无水乙醇、叔丁醇、氢氧化钠、盐酸、氯化钠、碳酸钠、磷酸钠、硫酸钠和硝酸钠均为分析纯, 均购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 实验用水均为超纯水 ($18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

1.2 研究方法

1.2.1 BPA 降解实验过程

BPA 降解实验在 150 mL 的双壁玻璃烧杯中进行, 装有 420 nm 截止过滤器的 300 W 氙灯为可见光光源, 通过太阳能功率计 (TES-1333R) 测量反应溶液表面的光强度为 $(2\,000 \pm 10)\text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. 实验将 50 mg TiO_2 分散到 100 mL 含有 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BPA 和 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 的溶液中, 在黑暗中磁力搅拌 30 min, 建立吸附解吸平衡, 然后向悬浮液中添加一定浓度 PS, 打开氙灯, 连续搅拌 1 h, 每隔一定时间从反应器中提取反应液, 迅速与已准备在液相瓶中的 0.5 mL 甲醇淬灭剂混合, 终止自由基反应. 为避免随机误差, 保证实验结果的准确性, 所有实验均在相同的实验条件下重复 2 次.

1.2.2 分析方法

BPA 浓度测定采用高效液相色谱仪 (LC-2010AHT, 日本岛津), 色谱柱为 $250\text{ mm} \times 4.6\text{ mm} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ C18 (日本岛津), 流动相为乙腈和超纯水, 体

积比为 60:40, 流速为 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长为 278 nm.

矿化度分析采用 TOC 仪 (TOC-VCPH 分析仪, 日本岛津) 测定反应前后溶液的总有机碳 (TOC) 计算得到.

Fe^{2+} 离子浓度通过邻菲罗啉分光光度法^[11] 进行测定, 采用紫外可见分光光度计 (TU-1901, 北京普析) 测定吸光度.

PS 浓度根据碘量分光光度法^[12] 进行测定. 采用紫外可见分光光度计 (TU-1901, 北京普析) 测定吸光度.

1.2.3 活性氧化物种鉴别

(1) 电子顺磁共振波谱仪 (EPR) 鉴定主要自由基
过硫酸盐体系中可能产生的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 用 $100\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMPO 为捕获剂, 通过 EPR (ZMXmicro-6/1, 德国布鲁克) 进行分析.

(2) 自由基淬灭实验

为了计算反应体系中各自由基对于污染物降解贡献的大小, 分别加入不同浓度的无水乙醇作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂, 加入叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂, 通过对比污染物降解率和反应速率常数的变化情况来鉴别起主要作用的自由基.

2 结果与讨论

2.1 可见光下 $\text{BPA-TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{-PS}$ 复合体系催化性能

为探究有机物- $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{-PS-Vis}$ 复合体系能否在不添加外源电子供体的情况下实现有机物高效持续自降解, 选择 BPA 为模型污染物, 对比了相同反应条件下 BPA 在不同体系下的降解率、反应速率和矿化度, 并对反应动力学进行了讨论.

如图 1(a) 所示, $\text{BPA-Fe}^{3+}\text{-PS}$ 体系中 BPA 没有任何降解, 说明 Fe^{3+} 无法有效活化 PS. $\text{BPA-TiO}_2\text{-PS-Vis}$ 和 $\text{BPA-TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{-Vis}$ 两个体系中 BPA 有一定程度的降解, 降解率分别为 35.8% 和 37.3%. 未加入 Fe^{3+} 的体系可能是因为仍有少量 PS 可以捕获光生电子产生自由基降解 BPA^[13]; 未加入 PS 的体系可能是因为水中溶解氧捕获了部分注入 TiO_2 导带的电子产生活性氧物质, 后续与水反应产生 $\cdot\text{OH}$ ^[10,14], 二者共同降解 BPA. 相比之下, $\text{BPA-TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{-PS-Vis}$ 复合体系降解率高达 93.1%, 并远高于传统的 $\text{BPA-Fe}^{2+}\text{-PS}$ 类芬顿体系, 说明该复合体系可以实现 Fe^{3+} 的还原, 使催化效能显著提升. 与暗吸附阶段 30 min 吸附平衡后 BPA 仅降低 1.3% 相比, 催化氧化阶段是该体系去除 BPA 的主要环节, 吸附起到加快反应初始速率的作用. 而当该复合

体系缺少可见光或 TiO_2 时,均无法实现 BPA 的有效降解.这说明 TiO_2 本身并不能活化 PS,且 BPA 需要吸附在 TiO_2 表面才能形成利于 BPA 捕获可见光的结构和电子迁移的传输通道^[15,16];由此可见,可见光和 TiO_2 是该反应中不可缺少的因素.

本文进一步用 L-H 动力学模型对该反应体系的动力学过程进行了分析,分别进行零级反应和伪一级反应动力学的拟合^[17].如图 1(b)所示,随反应进行,可见光下 BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS 复合体系中 BPA

浓度 c_t 与时间 t 呈线性,线性回归常数(R^2)达到 99.76%.而 $\ln(c_t/c_0)$ 与时间 t 进行线性拟合 R^2 只有 90.47%,比较得出,该反应更符合零级反应.根据 L-H 动力学模型,当吸附常数(K_{ads})与反应底物浓度(c)的乘积远大于 1 时,得到零级反应动力学公式,如式(1),说明反应物强吸附在催化剂 TiO_2 表面或反应物浓度足够高.根据式(1)计算各体系反应速率常数, BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS-Vis 体系的反应速率常数高达 $0.0035 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$,比未加入 Fe^{3+} 和未加入 PS 的体系提高了 2.7 倍,说明 Fe^{3+} 和 PS 是该体系强化作用的关键因素.

$$c = -k_{\text{LH}} \cdot t \quad (1)$$

式中, c 为反应底物浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); k_{LH} 为反应速率常数 [$\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$]; t 为反应时间 (min).

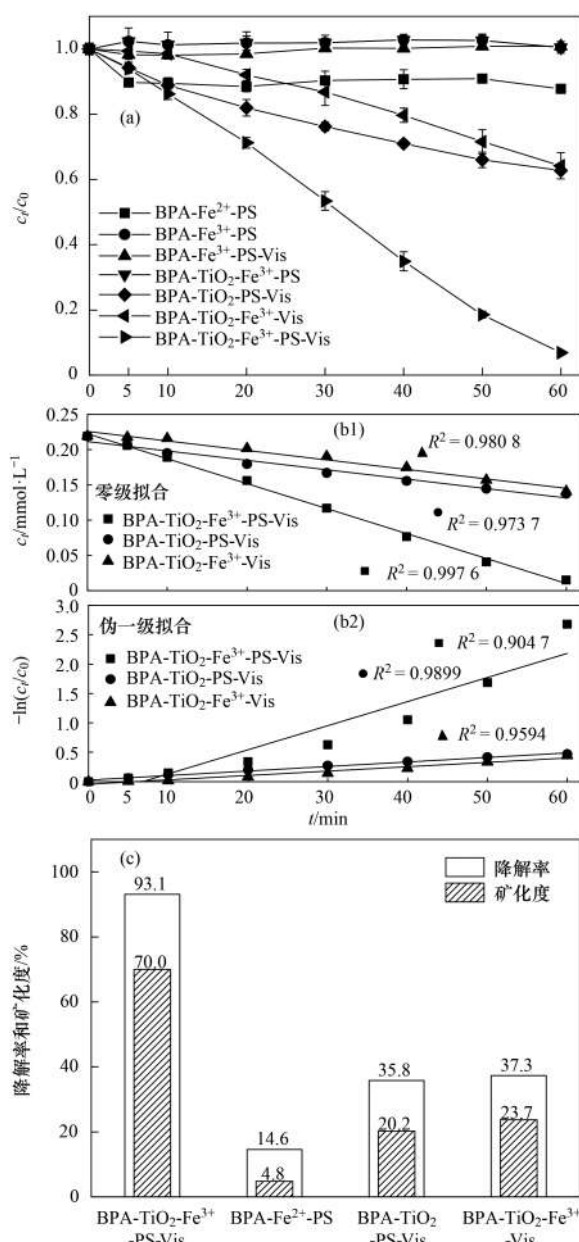
图 1(c)进一步对比了不同体系 BPA 降解的矿化程度,从中可知, BPA- Fe^{2+} -PS 体系矿化度只有 4.8%,未加入 Fe^{3+} 和未加入 PS 的体系矿化度只有 20.2% 和 23.7%.而 BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS-Vis 复合体系矿化度达 70%,这说明该体系具有很强的氧化能力,能够将大部分污染物彻底无机矿化成 CO_2 和水,实现污染物的深度矿化.

2.2 可见光下 BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS 复合体系催化机制分析

2.2.1 BPA 自生光电子诱导铁还原活化过硫酸盐

根据上述实验结果,推测 BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS-Vis 复合体系可以将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 从而不断活化 PS 实现反应的持续进行.为进一步证实 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环,分析了各体系中 Fe^{2+} 离子的浓度变化.如图 2(a)所示, BPA- Fe^{2+} -PS 体系 5 min 内 Fe^{2+} 即从 $48.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,说明传统 Fe^{2+} -PS 体系 Fe^{3+} 形成后无法还原,因此无法持续有效活化 PS,导致如图 1(a)所示的 BPA 降解效率较低.而 BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS-Vis 体系在反应 5 min 后即能明显检出 Fe^{2+} 离子,反应 20 min 后 Fe^{2+} 离子出现明显累积,反应 60 min 后稳态浓度达到 $3.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,说明 Fe^{3+} 还原速率超过 Fe^{2+} 活化 PS 的消耗速率,使得 Fe^{2+} 离子得到累积,完全满足后续反应的需要.其他体系除 BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -Vis 体系在 30 ~ 50 min 内检出微量 Fe^{2+} ,其他皆未检出 Fe^{2+} .

基于上述数据分析, BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS-Vis 复合体系可以通过产生 Fe^{2+} 离子促进 PS 活化产生自由基,为了进一步探究该复合体系强化效果,检测了反应过程中 PS 浓度的变化.由图 2(b)可以看出,



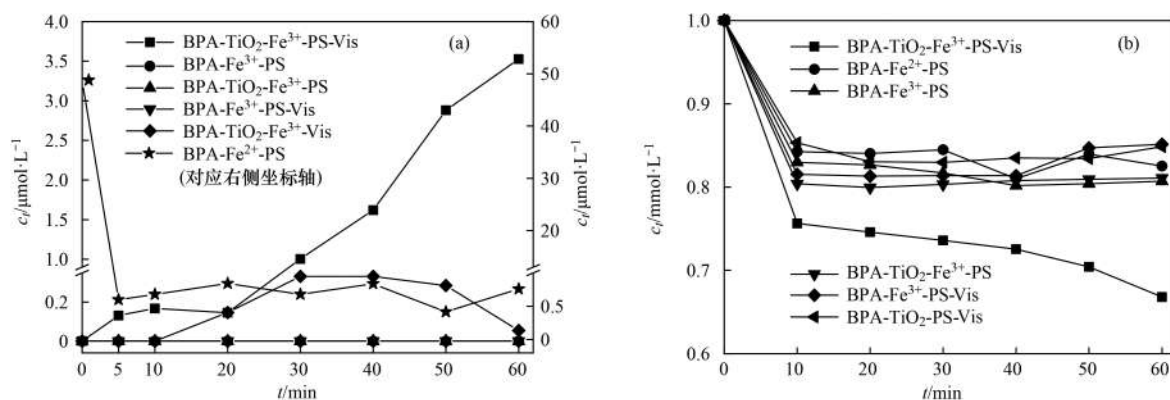
(a) BPA 在不同体系下的降解效率, (b) 动力学拟合, (c) BPA 在不同体系下的矿化度; 实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.8, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{FeCl}_2)$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TiO}_2)$ 为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PS})$ 为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照强度为 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 25°C

图 1 不同体系催化性能对比

Fig. 1 Comparison of catalytic performance of different systems

BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 复合体系中 PS 浓度不断降低,说明 PS 不断被激活产生自由基促进 BPA 降解,且随着反应进行,PS 浓度降低速率加快,这也与图 2

(a) 中 Fe²⁺ 离子浓度逐渐升高相对应. 其他体系在后续反应中 PS 浓度基本不再变化,无法继续氧化 BPA,这也与图 1(a) 的结果相一致.



(a) 不同体系 Fe²⁺ 浓度变化, (b) 不同体系 PS 剩余浓度变化; 实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.8, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{FeCl}_2)$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TiO}_2)$ 为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PS})$ 为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照强度为 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 25°C

图 2 不同体系 Fe²⁺ 离子和 PS 浓度变化

Fig. 2 Changes in Fe²⁺ and PS concentration in different systems

2.2.2 活性氧化物种分析

为了确定体系中存在的自由基种类,并定性分析比较不同体系中自由基浓度,利用 EPR 对产生的自由基进行测定^[18]. 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)可以与自由基反应生成加合物以固定自由基,在超纯水中捕获·OH和SO₄·^[19]. 结果如图3(a)所示,BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 体系中可以明显观察到强烈的 DMPO-·OH (强度比为 1:2:2:1) 和 DMPO-SO₄· (强度比为 1:1:1:1:1:1)^[20] 信号,且强度明显高于 BPA-TiO₂-PS-Vis、BPA-TiO₂-Fe³⁺-Vis 和 BPA-Fe³⁺-PS-Vis 这 3 个体系,说明 BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 可以强化 PS 的活化产生大量的·OH和SO₄·,有更强的氧化能力,这也与图 1(a) 中各体系降解率一致.

为进一步探明复合体系催化机制,进行化学淬灭实验计算各活性物种对 BPA 降解的贡献率. 通常采用无水乙醇(EtOH)作为·OH和SO₄·淬灭剂,采用叔丁醇(TBA)作为·OH淬灭剂^[21,22]. 结果如图 3(b) 和 3(c) 所示,体系加入 $500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 叔丁醇后, BPA 的降解率由 93.1% 下降至 55.4%,反应速率常数由 $0.0035 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 下降至 $0.0021 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$. 体系中加入 $500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 无水乙醇后, BPA 的降解率由 93.1% 下降至 34.9%,反应速率常数由 $0.0035 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 下降至 $0.0011 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$. 当体系基质为 100% 无水乙醇时, BPA 降解率为 0,自由基被完全淬灭. 上述结果表明, BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 反应体系中 BPA 的降解途径主要为自由基路径,·OH和SO₄·是 BPA 降解

的主要活性物种,体系中·OH贡献率约为 62.5%, SO₄·贡献率约为 37.5%.

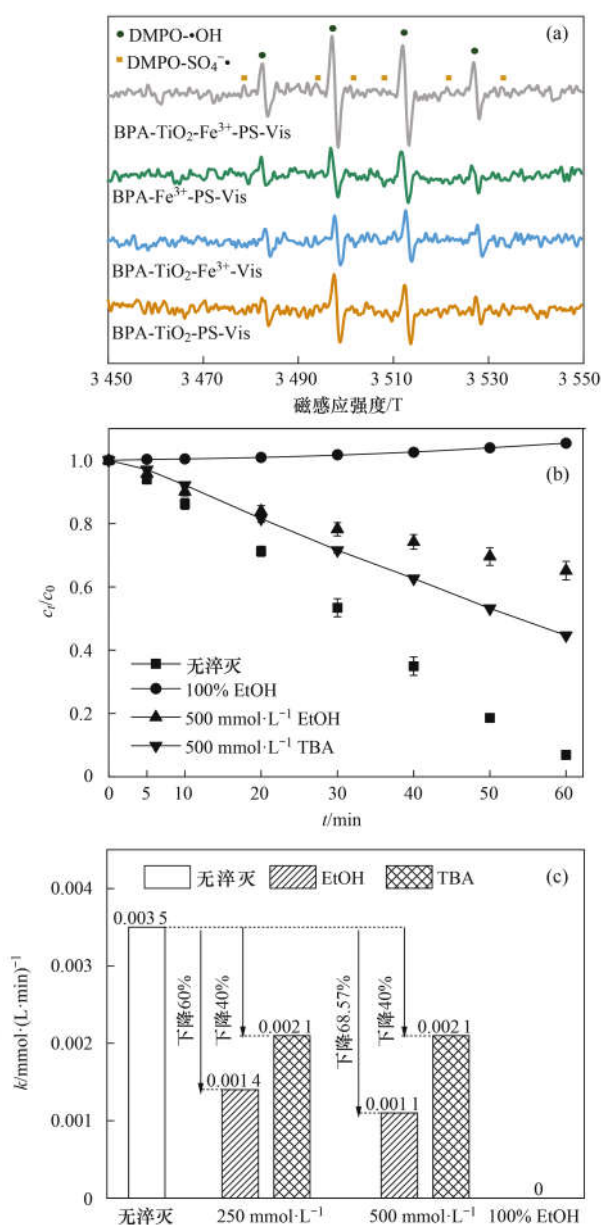
2.3 不同反应条件对 BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 复合体系的影响

2.3.1 不同过硫酸盐氧化剂对 BPA 降解的影响

本研究进一步比较探讨了 PMS 对 BPA 降解的贡献,结果如图 4 所示. PMS 各体系降解 BPA 的规律与 PS 类似, BPA-TiO₂-PMS-Vis 和 BPA-TiO₂-Fe³⁺-PMS-Vis 体系对 BPA 有一定的处理效果,降解率分别为 28.3% 和 47.1%,远低于 BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 体系,所以选用 PS 作为该体系的氧化剂. 其降解机制可能与 PS 体系类似,即 BPA 传递到 TiO₂ 的光生电子被 PMS 直接或间接捕获产生自由基.

2.3.2 TiO₂ 投加量对 BPA 降解的影响

图 5 探究了 TiO₂ 投加量对 BPA 降解的影响. 当未加入 TiO₂ 时, BPA 没有降解. 当 TiO₂ 投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BPA 降解率从 24.5% 显著增加至 78.3%,反应速率常数提高 3.44 倍. 继续提高 TiO₂ 投加量到 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, BPA 降解率逐渐增加,但趋势放缓,反应速率常数近似线性增加,达到 $0.007 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$. 这主要是因为高浓度的 TiO₂ 可以提供更多的吸附位点和电子受体位点^[10],而降解率和反应速率有限的上升趋势主要受 Fe³⁺ 浓度的限制. 当 TiO₂ 浓度继续增加至 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应受到抑制,这可能是因为大量的 TiO₂ 增加了光的散射^[23],同时溶液白色加深,透光度下降,降低了对光能的利用率. 由于 TiO₂ 不能被可见光激发,但 BPA 降解率和反应速率会随 TiO₂ 浓度



(a) DMPO 的 EPR 特征图谱, (b) 化学淬灭对 BPA 降解的影响, (c) 不同化学淬灭实验反应速率常数; 实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.8, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TiO}_2)$ 为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PS})$ 为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照强度为 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 25°C

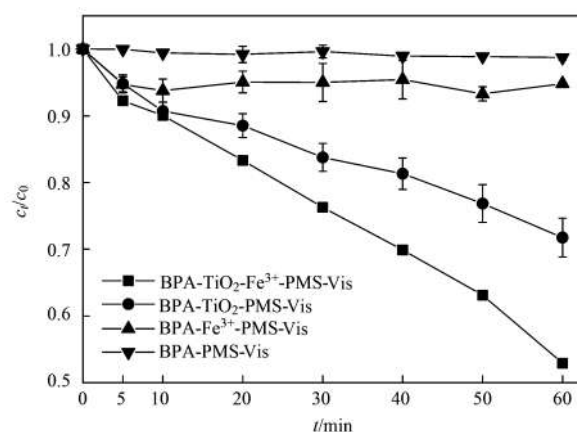
图 3 自由基淬灭剂对 BPA 降解的影响

Fig. 3 Effect of free radical quenching agent on degradation of BPA

的增加而显著提高,也间接说明反应是发生在 TiO_2 表面的。

2.3.3 Fe^{3+} 投加量对 BPA 降解的影响

FeCl_3 投加量对 BPA 降解的影响如图 6 所示,当 FeCl_3 浓度由 0 提高到 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BPA 降解率从 37.3% 提高到 81.6% 和 93.1%, 反应速率常数从 $0.0013 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 提高到 $0.0031 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $0.0035 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 。当继续加大 FeCl_3 投加量时,体系降解效果增强不明



实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.8, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TiO}_2)$ 为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PMS})$ 为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照强度为 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 25°C

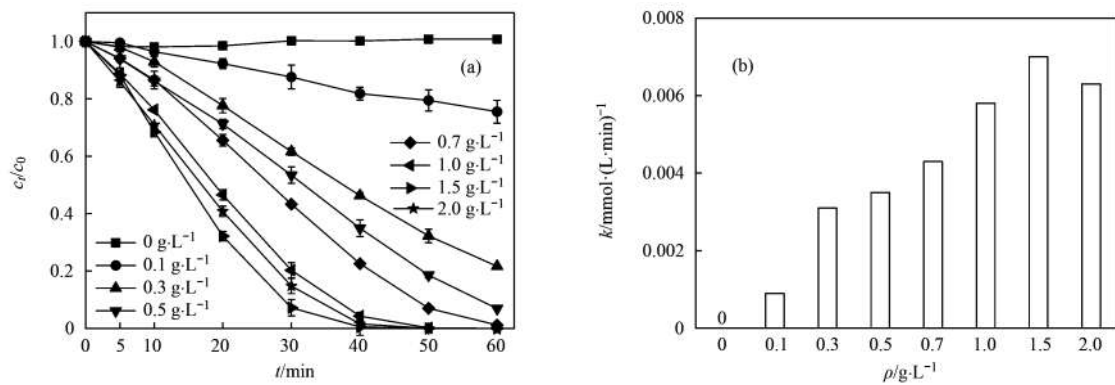
图 4 不同体系下 PMS 对 BPA 的降解效率

Fig. 4 Degradation efficiency of BPA by PMS in different systems

显, 反应速率常数保持近似线性的缓慢增长, FeCl_3 浓度达到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解率比 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时仅提高了 6.15%。结合前文数据分析, 这可能是因为, 在 TiO_2 投加量不变的情况下, 光生电子数量并没有增多, 体系对 Fe^{3+} 还原性能没有明显提高, 且当 Fe^{3+} 投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 体系中存在的 Fe^{3+} 就远多于 Fe^{2+} [图 2(a)], Fe^{3+} 已经处于过量状态, 单纯提高 Fe^{3+} 投加量并不能还原产生更多的 Fe^{2+} 激活 PS 产生更多自由基, 因此对体系降解效率的提高影响有限。

2.3.4 PS 投加量对 BPA 降解的影响

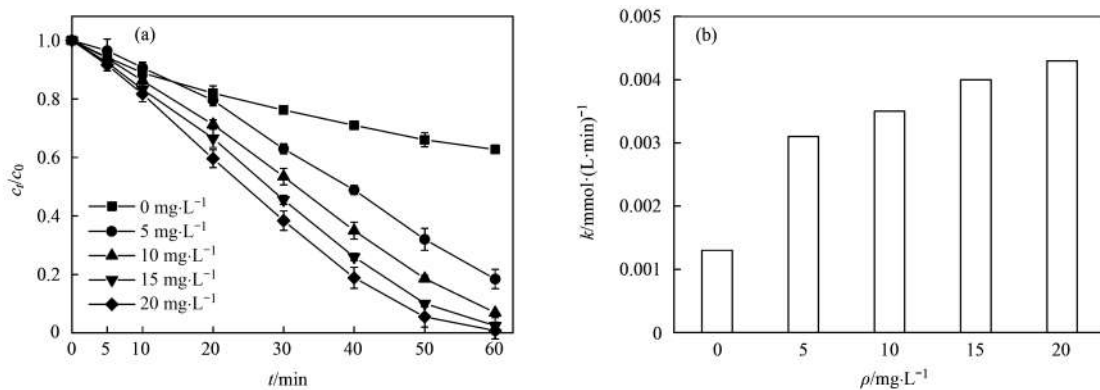
图 7 进一步研究了不同 PS 投加量对体系降解 BPA 的影响。从中可知, 当 PS 浓度从 0 提高到 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BPA 降解率从 35.8% 显著提升至 83.4%, 反应速率常数从 $0.0013 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 提高至 $0.0031 \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 。当 PS 浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BPA 降解率达到 93.1%。当继续提高 PS 浓度到 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BPA 降解的增强程度明显降低, 反应速率常数在 $0.5 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内缓慢增长。当提高 PS 浓度到 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 高浓度的 PS 对体系中 BPA 降解几乎没有进一步地促进效果。可见在 $0 \sim 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, PS 浓度对 BPA 降解效果影响显著, 这是因为适当提高 PS 浓度将会有更多 PS 被激活产生更多自由基降解 BPA。当 PS 浓度高于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PS 处于过量状态, 继续提高 PS 浓度对降解效率的提高作用不大, 这可能是由于以下两个原因: ① BPA 浓度和 TiO_2 投加量不变, 则产生的光电子和 TiO_2 上的活性位点不变, 因此 Fe^{2+} 离子稳态浓度并没有升高, 高浓度的 PS 对 Fe^{2+} 离子是过量的, 剩余 PS 无法被继续激活。② 根



(a) 不同 TiO_2 浓度下 BPA 降解率, (b) 反应速率常数; 实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.8, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PS})$ 为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照强度为 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 25°C

图 5 TiO_2 投加量对 BPA 降解的影响

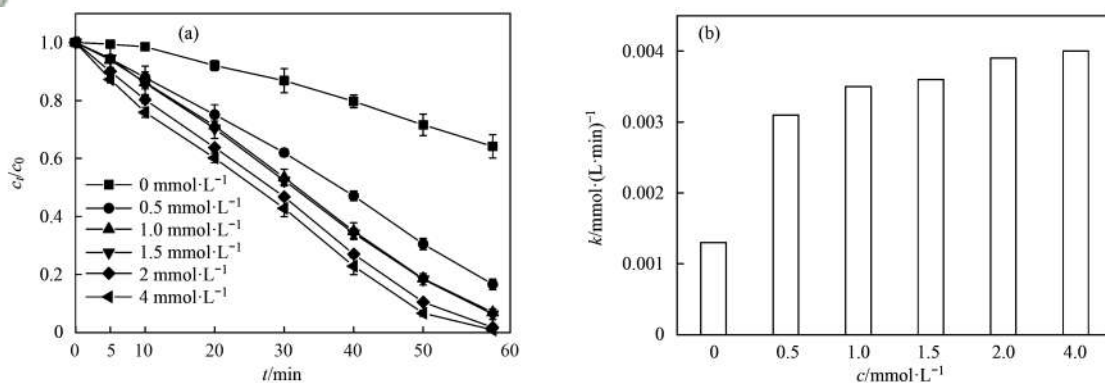
Fig. 5 Effect of TiO_2 dosage on BPA degradation



(a) 不同 Fe^{3+} 浓度下 BPA 降解率, (b) 反应速率常数; 实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.8, $\rho(\text{TiO}_2)$ 为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PS})$ 为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照强度为 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 25°C

图 6 Fe^{3+} 投加量对 BPA 降解的影响

Fig. 6 Effect of Fe^{3+} concentration on BPA degradation

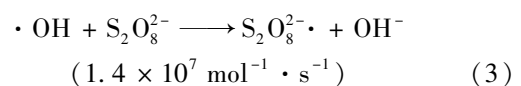
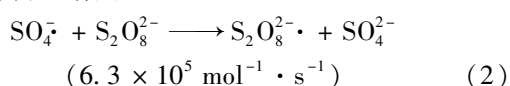


(a) 不同 PS 浓度下 BPA 降解率, (b) 反应速率常数; 实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.8, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TiO}_2)$ 为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照强度为 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 25°C

图 7 PS 投加量对 BPA 降解的影响

Fig. 7 Effect of PS concentration on degradation of BPA

据式(2)和式(3),过量的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,生成氧化性更弱的 $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ [5],导致 BPA 降解效率没有明显增强。

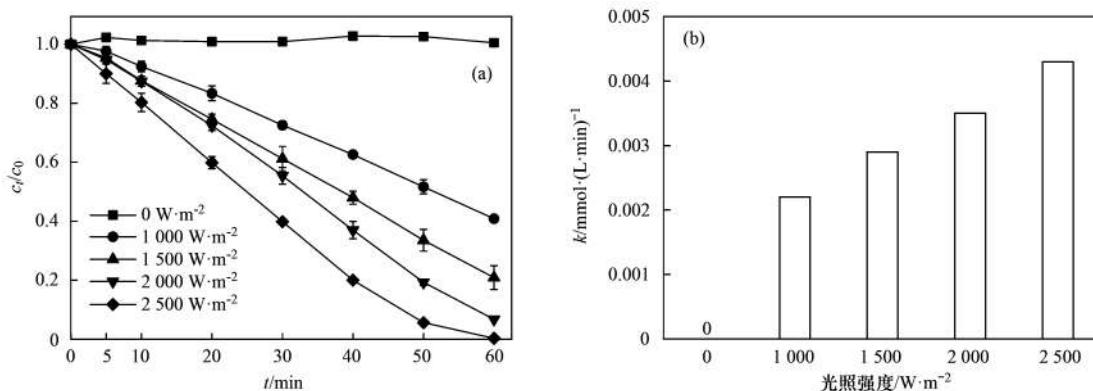


2.3.5 光照强度对 BPA 降解的影响

光照强度对 BPA 降解的影响如图 8 所示. 当光照强度为 0 时, BPA 降解率为 0; 当光照强度由 1000

$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 逐渐提高到 $2\,500\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, BPA 降解率由 59.1% 逐步提高到 99.7%, 反应速率常数随光照强度的增加呈线性增长, 从 $0.002\,2\ \text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 逐步

提高到 $0.004\,3\ \text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$. 这说明光照强度是影响 BPA 降解的重要因素, 提高光照强度可以有效促进 BPA 光生电子的产生与电荷转移.



(a) 不同光照强度下 BPA 降解率, (b) 反应速率常数; 实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 6.8, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TiO}_2)$ 为 $0.5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{PS})$ 为 $1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 25°C

图 8 光照强度对 BPA 降解的影响

Fig. 8 Effect of light intensity on degradation of BPA

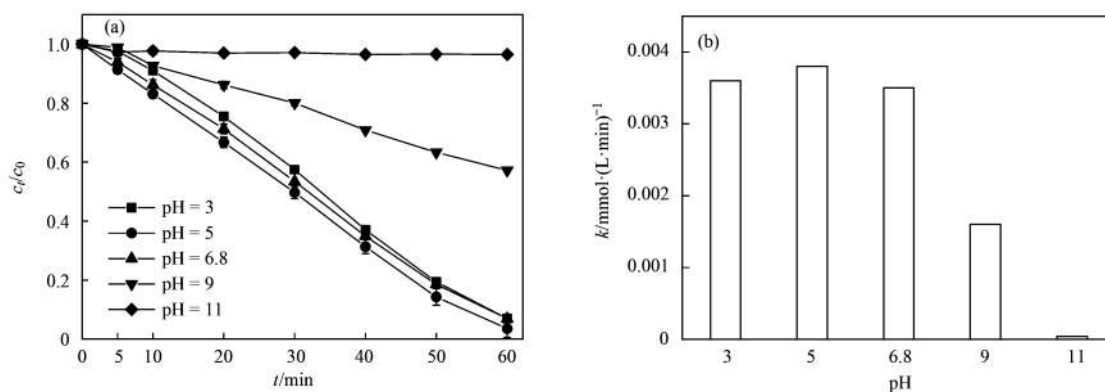
2.3.6 溶液初始 pH 值对 BPA 降解的影响

溶液 pH 是影响体系氧化降解水中有机污染物的重要因素, 本实验研究了溶液初始 pH 对 BPA 降解的影响. 由图 9 可以看出, BPA- TiO_2 - Fe^{3+} -PS-Vis 复合体系在酸性及中性条件下效果更好, 在弱酸性条件下效果最好, 降解率达到 96.5%, 反应速率常数为 $0.003\,8\ \text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$. 在中性条件下仍保持较高的降解率和反应速率, 分别为 93.1% 和 $0.003\,5\ \text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$. 在碱性环境下反应受到抑制, 随 pH 升高, 降解率和反应速率常数均下降. 上述结果可由以下两方面原因解释: ①溶液 pH 会影响体系中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在水中的存在形态. 当 $\text{pH} > 3$, Fe^{3+} 开始以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式产生沉淀^[24], 这会降低对电子的捕获效率. 同时 Fe^{2+} 逐渐转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 与 Fe^{3+} 的氢氧化物共同沉淀, 但 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的反应活性远高于

Fe^{2+} ^[25], 这或许是最佳 pH 条件在 5 左右的原因. ②锐钛矿的等电点 (IEP) 约为 6.7^[26~28], 当溶液 pH 值大于 6.7 时, 锐钛矿表面带负电荷, 当 pH 值增加到强碱性时, BPA 可以转化为带负电荷的双酚阴离子, 导致静电斥力增加, 电子迁移困难^[23,29].

2.3.7 溶液中共存阴离子对 BPA 降解的影响

考虑到自然水体中存在的大量无机阴离子会对污染物的降解过程产生较大影响, 实验进一步研究了 CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^- 这 5 种水中常见阴离子对 BPA 降解的影响 (无机阴离子浓度均为 $10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). 由图 10 可见, Cl^- 和 NO_3^- 对 BPA 降解影响不大. 加入 SO_4^{2-} 后 BPA 降解率降低至 58%, 反应速率降低至 $0.0016\ \text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$, 加入 CO_3^{2-} 和 H_2PO_4^- 后 BPA 降解率为 0. 其中 SO_4^{2-} 的抑制作用可能是因为过量的硫酸盐可以作为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和



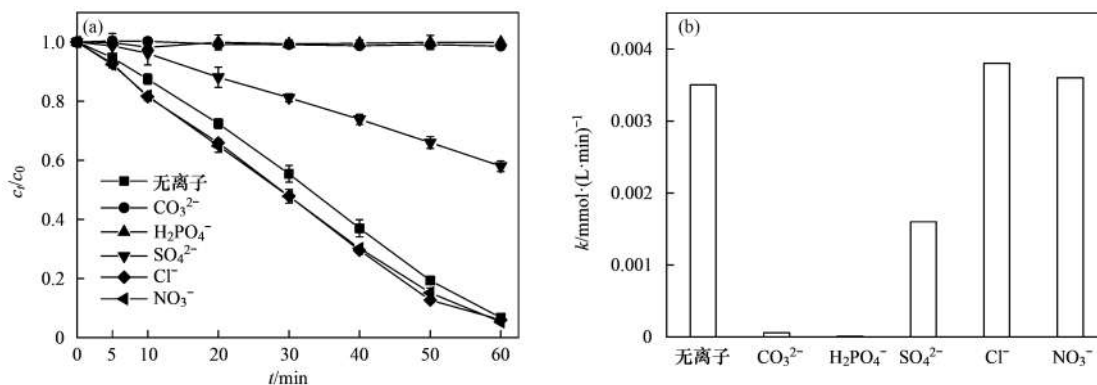
(a) 不同 pH 下 BPA 降解率, (b) 反应速率常数; 实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TiO}_2)$ 为 $0.5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{PS})$ 为 $1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 光照强度为 $2\,000\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, 温度为 25°C

图 9 初始 pH 值对 BPA 降解的影响

Fig. 9 Effect of initial pH on BPA degradation

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的清除剂^[30]. 而 CO_3^{2-} 是一种有效的 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂^[31,32], 将对自由基的氧化过程产生很大影响, 且加入 CO_3^{2-} 后, 溶液初始 pH 增加至 11.08, 这也与

pH 对反应的影响一致. H_2PO_4^- 可以和 Fe^{3+} 形成难溶的络合物^[25] 而降低体系中 Fe^{3+} 浓度, 减弱了电子的传递.



(a) 不同阴离子下 BPA 降解率, (b) 反应速率常数; 实验条件: $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.8, $\rho(\text{FeCl}_3)$ 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TiO}_2)$ 为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PS})$ 为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照强度为 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 25°C

图 10 溶液中共存离子对 BPA 降解的影响

Fig. 10 Effect of common inorganic anions on BPA degradation

2.4 BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 复合体系协同反应机制

基于以上各项实验结果, 本文提出了 BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 复合体系可能的协同反应机制(图 11). 首先污染物 BPA 吸附在 TiO₂ 表面, 形成有利于 BPA 捕获可见光的表面结构和有利于电子迁移的传输通道, 从而扩大体系可见光响应范围^[40]. 然后 BPA 被可见光激发产生电子, 电子快速有效地进入 TiO₂ 导带中. 随后 TiO₂ 导带中的电子被 Fe³⁺ 捕获还原生成 Fe²⁺, Fe²⁺ 活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(4)]^[2], $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化 H₂O 生成 $\cdot\text{OH}$ [式(5)]^[13], 最终 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同作用将 BPA 降解矿化成 CO₂ 和 H₂O [式(6)].

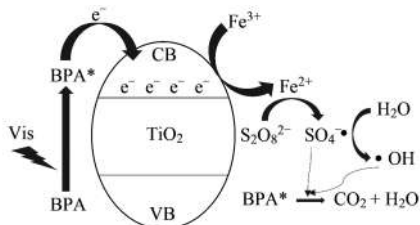
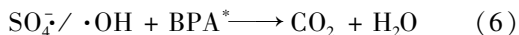
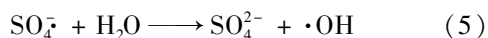
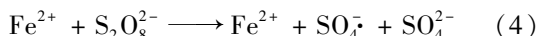


图 11 协同反应机制

Fig. 11 Synergistic reaction mechanism

3 结论

(1) 本研究构建了新型可见光助类芬顿体系 (BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis), 验证了在 BPA、原始 TiO₂ 和 Fe³⁺ 共存的情况下, 该体系可以在不添加外源电子供体的情况下实现 Fe³⁺ 的稳定还原, 60 min 还原

得到的 Fe²⁺ 稳态浓度为 $3.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 证实了该体系可以促进 PS 活化, 实现有机物的持续降解和深度矿化.

(2) 自由基路径是 BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 体系 BPA 降解的主要途径, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是体系内的主要活性物种, 其中 $\cdot\text{OH}$ 贡献率约为 62.5%, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 贡献率约为 37.5%. 同时提出了 BPA-TiO₂-Fe³⁺-PS-Vis 复合体系协同反应机制.

(3) 在一定范围内, BPA 降解效果和体系反应速率随 TiO₂、Fe³⁺ 和 PS 投加量以及光照强度的增加而提高, TiO₂、Fe³⁺ 和 PS 初始浓度过高对反应没有进一步促进作用.

(4) 该复合体系在酸性和中性水体中都有很好的处理效果, 在弱酸性水体中效果最好. 水体中若存在 CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 会对反应产生抑制作用.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Chen L W, Ma J, Li X C, et al. Strong enhancement on fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45** (9): 3925-3930.
- [4] Zou J, Ma J, Chen L W, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47** (20): 11685-11691.

- [5] Wang H Z, Guo W Q, Yin R L, *et al.* Biochar-induced Fe(III) reduction for persulfate activation in sulfamethoxazole degradation: insight into the electron transfer, radical oxidation and degradation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **362**: 561-569.
- [6] Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **117**: 18-23.
- [7] Xiong L L, Ren W, Lin H, *et al.* Efficient removal of bisphenol A with activation of peroxydisulfate via electrochemically assisted Fe(III)-nitritotriacetic acid system under neutral condition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123874.
- [8] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125**: 331-349.
- [9] Lana-Villarreal T, Rodas A, Pérez J M, *et al.* A spectroscopic and electrochemical approach to the study of the interactions and photoinduced electron transfer between catechol and anatase nanoparticles in aqueous solution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(36): 12601-12611.
- [10] Sun Y, Xu L, Jin P K, *et al.* Simultaneous removal of colorless micropollutants and hexavalent chromium by pristine TiO₂ under visible light: an electron transfer mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **405**, doi: 10.1016/j.cej.2020.126968.
- [11] HJ/T 345-2007, 水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法(试行) [S].
- [12] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(9): 1540-1543.
- [13] Du X Y, Bai X, Xu L, *et al.* Visible-light activation of persulfate by TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst toward efficient degradation of micropollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **384**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123245.
- [14] Xu L, Yang L, Johansson E M J, *et al.* Photocatalytic activity and mechanism of bisphenol A removal over TiO_{2-x}/rGO nanocomposite driven by visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **350**: 1043-1055.
- [15] Chen C C, Ma W H, Zhao J C. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**(11): 4206-4219.
- [16] Grätzel M. Dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, **4**(2): 145-153.
- [17] Anitha B G, Devi L G. Study of reaction dynamics of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using SrTiO₃, sulfur doped SrTiO₃, silver metallized SrTiO₃ and silver metallized sulfur doped SrTiO₃ catalysts: detailed analysis of kinetic results [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2019, **16**: 50-58.
- [18] 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.
- [19] Dai Z, Qin F, Zhao H P, *et al.* Crystal defect engineering of Aurivillius Bi₂MoO₆ by Ce doping for increased reactive species production in photocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2016, **6**(5): 3180-3192.
- [20] Wang Y P, Liu C, Zhang Y T, *et al.* Sulfate radical-based photo-Fenton reaction derived by CuBi₂O₄ and its composites with α -Bi₂O₃ under visible light irradiation: catalyst fabrication, performance and reaction mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **235**: 264-273.
- [21] Duan X G, Sun H Q, Wang Y X, *et al.* N-doping-induced nonradical reaction on single-walled carbon nanotubes for catalytic phenol oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2015, **5**(2): 553-559.
- [22] Shao P H, Duan X G, Xu J, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by amorphous boron for degradation of bisphenol S [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **322**: 532-539.
- [23] Xu L, Yang L, Bai X, *et al.* Persulfate activation towards organic decomposition and Cr(VI) reduction achieved by a novel CQDs-TiO_{2-x}/rGO nanocomposite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **373**: 238-250.
- [24] Stefánsson A. Iron(III) hydrolysis and solubility at 25°C [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(17): 6117-6123.
- [25] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, **36**(1): 1-84.
- [26] Holm A, Hamandi M, Simonet F, *et al.* Impact of rutile and anatase phase on the photocatalytic decomposition of lactic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **253**: 96-104.
- [27] Chen C H, Liu C H, Su Y C, *et al.* Surface-modified anatase nanocrystalline building blocks for constructing catalytically highly active nanoporous titania materials [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **123-124**: 36-42.
- [28] Gustafsson J, Mikkola P, Jokinen M, *et al.* The influence of pH and NaCl on the zeta potential and rheology of anatase dispersions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, **175**(3): 349-359.
- [29] Yang L, Xu L, Bai X, *et al.* Enhanced visible-light activation of persulfate by Ti³⁺ self-doped TiO₂/graphene nanocomposite for the rapid and efficient degradation of micropollutants in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **365**: 107-117.
- [30] Wang C W, Liang C J. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **254**: 472-478.
- [31] Wang Y B, Zhao X, Cao D, *et al.* Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C₃N₄ hybrid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **211**: 79-88.
- [32] Weeks J L, Rabani J. The pulse radiolysis of deaerated aqueous carbonate solutions. I. Transient optical spectrum and mechanism. II. pK for OH radicals [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1966, **70**(7): 2100-2106.

CONTENTS

Impacts of Changes in Meteorological Conditions During COVID-19 Lockdown on PM _{2.5} Concentrations over the Jing-Jin-Ji Region	QIU Yu-lu, CHEN Lei, ZHU Jia, <i>et al.</i> (2831)
Influence of COVID-19 Prevention and Control Measures on PM _{2.5} Concentration, Particle Size Distribution, Chemical Composition, and Source in Zhengzhou, China	 HUANG Bing-yi, WANG Shen-bo, HE Bing, <i>et al.</i> (2840)
Concentration Variation and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} During COVID-19 Control in Suzhou	MIAO Qing, YANG Qian, WU Ye-zheng, <i>et al.</i> (2851)
Changes in Carbonaceous Aerosol in the Northern Suburbs of Nanjing from 2015 to 2019	XIE Tian, CAO Fang, ZHANG Yan-lin, <i>et al.</i> (2858)
Source Apportionment of PM _{2.5} Based on Hybrid Chemical Transport and Receptor Model in Chongqing	PENG Chao, LI Zhen-liang, CAO Yun-qing, <i>et al.</i> (2867)
Analysis on the Characteristics of Oxidation Potential and Influence Sources of PM _{2.5} in Baoding City in Winter	WU Ji-yan, YANG Chi, ZAHNG Chun-yan, <i>et al.</i> (2878)
Pollution Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Nitrogen in PM _{2.5} in Jiangbei New Area, Nanjing	GUAN Lu, DING Cheng, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2888)
Organic Aerosols and Source Analysis of Fine Particles in the Background of Shiwanda Mountain, Guangxi	XING Jia-li, CAO Fang, WANG Qian, <i>et al.</i> (2895)
Comparison of Regional Transportation and Transformation Models of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Research on Key Influencing Factors: Take the Beijing-Tianjin-Hebei Region as Example	ZHANG Xin-lu, LIU Shi-jie, HAN Mei-li, <i>et al.</i> (2906)
Exploring Formation of Ozone in Typical Cities in Beijing-Tianjin-Hebei Region Using Process Analysis	TANG Ying-xiao, YAO Qing, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (2917)
Characteristics and Meteorological Factors of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, LI Yuan, KONG Jun, <i>et al.</i> (2928)
Spatio-temporal Characteristics of Air Quality and Influencing Factors in Shandong Province from 2016 to 2020	ZHOU Meng-ge, YANG Yi, SUN Yuan, <i>et al.</i> (2937)
Trend Changes in Ozone Pollution and Sensitivity Analysis of Ozone in Henan Province	YAN Yang-yang, YIN Sha-sha, HE Qin, <i>et al.</i> (2947)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in the Pearl River Delta in Autumn	ZHAO Wei, LÜ Meng-yao, LU Qing, <i>et al.</i> (2957)
Real-time Composition and Sources of VOCs in Summer in Wuhan	SU Wei-feng, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2966)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Summer in Yuncheng City	WEN Xiao-yu, ZHAO Wen-ting, LUO Shu-zhen, <i>et al.</i> (2979)
Neonicotinoid Insecticides Threaten Surface Waters at the National Scale in China	FAN Dan-dan, LIU Hong-ling, YANG Liu-yan (2987)
Spatiotemporal Distribution and Risk Assessment of Pharmaceuticals in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River	 WU Jun-mei, WEI Lin, PENG Jing-qian, <i>et al.</i> (2996)
Pollution Characteristics and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Underground and Surface Drinking Water Sources in Northeast Inner Mongolia	 ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, FU Qing, <i>et al.</i> (3005)
Impact of Land Use Types at Different Scales on Surface Water Environment Quality and Its Driving Mechanism	SONG Jing-wen, ZHANG Xue-xia, JIANG Dong-yang, <i>et al.</i> (3016)
Shallow Groundwater Around Plateau Lakes: Spatiotemporal Distribution of Nitrogen and Its Driving Factors	LI Gui-fang, YANG Heng, YE Yuan-hang, <i>et al.</i> (3027)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Lake Qinghai	ZHANG Ya-ran, CHE Fei-fei, FU Zheng-hui, <i>et al.</i> (3037)
Analysis of Heavy Metal Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Surface Sediments in Dongjiang Lake	ZHAO Xiao-liang, LI Xiang, LU Hong-bin, <i>et al.</i> (3048)
Kinetic Release Characteristics of Organic Phosphorus of Sediment-water and Water Quality Risks	LIU Zhe-zhe, NI Zhao-kui, LIU Si-ru, <i>et al.</i> (3058)
Distribution Characteristics, Source Analysis, and Pollution Evaluation of Organic Matter in Surface Sediments of Qingpu District, Yangtze River Delta Integration Demonstration Area	 ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, TU Yao-jen, <i>et al.</i> (3066)
Distribution Characteristics of Microplastics and Their Migration Patterns in Xiangxi River Basin	CHEN Sheng-sheng, LI Wei-ming, ZHANG Kun, <i>et al.</i> (3077)
Community Structure and Microbial Function Responses of Biofilms Colonizing on Microplastics with Vertical Distribution in Urban Water	 CHEN Yu-fang, YAN Zhen-hua, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (3088)
Community Structure of Phytoplankton and Environmental Impact Factors in Lake Hongze from 2015 to 2020	QU Ning, DENG Jian-ming, ZHANG Zhen, <i>et al.</i> (3097)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Nanhu Lake in Jiaxing City	 WANG Ya-wen, LI Ying-he, ZHANG Bo, <i>et al.</i> (3106)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Source Analysis of Agricultural Non-point Source Pollution Load in Guangdong During the Past 20 Years	 GE Xiao-jun, HUANG Bin, YUAN Zai-jian, <i>et al.</i> (3118)
Output Characteristics and Driving Mechanism of Agricultural Non-point Source (AGNPS) Pollutant in Plain and Valley Region of Upper Yangtze River, China	 TAN Shao-jun, LIU Yang, ZHU Xiao-jie, <i>et al.</i> (3128)
Risk Assessment Method of Non-point Source Pollution Output for Watershed Using High Resolution Data	GU Jing-jing, YE Yun-tao, DONG Jia-ping, <i>et al.</i> (3140)
Spectral Characteristics Change in Dissolved Organic Matter in Urban River Under the Influences of Different Intensities of Non-point Source Pollution	CHEN Xu-dong, GAO Liang-min (3149)
Combination of Ecological Ditch and Bioretention Pond to Control Rural Runoff Pollution	SHI Lei, YANG Xiao-li, WU Qing-yu, <i>et al.</i> (3160)
Influence of Different Hydraulic Disturbance Intensities on the Migration of Aged PSMPs Between Sediment and Water	WU Xiang-xiang, AI Ping, LI Da-peng (3168)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Rainfall Runoff from Roofs in the Central District of Beijing	XI Yue, GUO Jing, TAO Lei, TIAN Ying, <i>et al.</i> (3177)
Inter-annual Changes in Runoff Quality from Green Roofs with Different Vegetation	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, GE De, <i>et al.</i> (3187)
Effectivity of Multiphase Fenton-like System of Iron Reduction Induced by Bisphenol A Authigenic Photoelectron	CAO Si-yu, XU Lu, FU Quan-chao, <i>et al.</i> (3195)
Removal Characteristics of Four Typical Antibiotics in Denitrification System	TANG Jia, CHEN Xi, QIN Mu-chuan, <i>et al.</i> (3204)
Adsorption Capacity and Mechanism of Biochar Derived from Typical Agricultural Wastes for Cadmium in Aqueous Solutions	GONG Pei-yun, SUN Li-juan, SONG Ke, <i>et al.</i> (3211)
Effect of Humic Acid-Heavy Metals on the Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Bacteria and Its Kinetic Analysis	LI Yun, CUI Nan, XIONG Xing-xing, <i>et al.</i> (3221)
Responding Mechanism of Vegetation Cover to Climate Change and Human Activities in Southwest China from 2000 to 2020	XU Yong, HUANG Wen-ting, DOU Shi-qing, <i>et al.</i> (3230)
Spatial Distribution and Eco-stoichiometric Characteristics of Soil Nutrient Elements Under Different Vegetation Types in the Yellow River Delta Wetland	 SUN De-bin, LI Yun-zhao, YU Jun-bao, <i>et al.</i> (3241)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Soils of the Northeast Tibetan Plateau	 WEN Xiang-jie, CHEN Zhao-hui, XU Wei-xin, <i>et al.</i> (3253)
Effect of Land Use/Land Cover Change on the Concentration of Se and Heavy Metals in Soils from a "Return Cropland to Forest" Area, Southwest China	 LIU Yong-lin, LIU Shu-ling, WU Mei, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Characteristics and Risk Assessment of Soil Heavy Metals from Puding Karst Critical Zone, Guizhou Province	 ZHANG Qian, HAH Gui-lin (3269)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Germanium in Soil in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	DONG Qiu-yao, LAI Shu-ya, SONG Chao, <i>et al.</i> (3278)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Risk Assessment of Golden Snub-nosed Monkey (<i>Rhinopithecus roxellana</i>) Habitat in Shennongjia Mountains	 YAN Jia-li, YU Zi-ling, YU Hui-liang, <i>et al.</i> (3288)
Utilization and Remediation of Heavily Cadmium-Contaminated Agricultural Soils by Two Crop Rotation Patterns After Lime and Sepiolite Passivation	 XU Lu, ZHOU Chun-hai, LIU Mei, <i>et al.</i> (3299)
Effects of Phosphorus Sufficiency and Deficiency on Cadmium Uptake and Transportation by Rice	TAN Wen-tao, HUO Yang, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3308)
Responses of Cd Accumulation in Rice and Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter Regulated by Soil Amendments	LUO Hui-long, CHEN Juan, ZHANG Yun-hui, <i>et al.</i> (3315)
Responses of Soil Fungal Communities to Subalpine Meadow Degradation in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, HE Lei, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (3328)
Response of Soil Fungal Communities in Diversified Rotations of Wheat and Different Crops	JIN Hai-yang, YUE Jun-qin, YAN Ya-qian, <i>et al.</i> (3338)
Spatial Characterization of Stable Isotope Composition of Organic Carbon from Farmland Soils in Chongqing	LIAO Yu-qin, LONG Juan, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (3348)
Characteristics of Soil NO Emissions in the Yangtze River Delta Region for Year 2018	LIAO Jia-qiang, XUE Jin, WANG Wen-jin, <i>et al.</i> (3357)
Thermal Environment Evolution and Response Mechanism of Urban Sprawl Based on Multi-source Data	LIANG Jian-she, BAI Yong-ping, YANG Xue-di, <i>et al.</i> (3365)