

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.5
第41卷 第5期

目次

上海大气 PM _{2.5} 来源解析对比: 基于在线数据运用 3 种受体模型	周敏 (1997)
不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响	吴梦曦, 成春雷, 黄渤, 李梅, 陈多宏 (2006)
二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响: 基于单颗粒微观尺度	张淑佳, 徐亮, 郭新梅, 黄道, 李卫军 (2017)
城区与县区不同空气质量下碳组分污染特征对比分析	李欣悦, 张凯山, 邓林俐, 向铎鹏, 武文琪, 殷子渊 (2026)
临沂市 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 中元素分布特征及来源解析	陆平, 赵雪艳, 殷宝辉, 张楠, 王歆华, 余浩, 杨文, 王晓丽 (2036)
西安市秋冬季市区与山区微生物气溶胶组成特征及来源	谢雯文, 路瑞, 慕飞飞, 戚玉珍, 白文艳, 李彦鹏 (2044)
北京市典型餐饮企业大气污染物排放特征	何万清, 王天意, 邵霞, 聂磊, 石爱军 (2050)
基于随机森林模型的中国 PM _{2.5} 浓度影响因素分析	夏晓圣, 陈菁菁, 王佳佳, 程先富 (2057)
大气污染联合治理分区视角下的中国 PM _{2.5} 关联关系时空变异特征分析	杨文涛, 黄慧坤, 魏东升, 赵斌, 彭焕华 (2066)
基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征	王耀庭, 梁加成, 郑祚芳, 李青春, 李威, 窦俊 (2075)
龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因	唐春雷, 郑秀清, 梁永平 (2087)
三峡水库总磷时空变化特征及滞留效应分析	唐小娅, 童思陈, 黄国鲜, 许光祥, 李丹 (2096)
三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素 a 垂向分布特征	杨凡, 纪道斌, 王丽婧, 李虹, 李莹杰 (2107)
汉丰湖正式运行年水体营养盐分布特征	付适, 倪九派, 何丙辉, 李天阳, 唐毅, 钱田, 向可翠 (2116)
白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征	刘鑫, 史斌, 孟晶, 周云桥, 可欣, 王铁宇 (2127)
新安江水库悬浮颗粒物时空分布、沉降通量及其营养盐效应	史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 刘明亮, 虞左明, 吴志旭, 郑文婷, 王裕成, 笄文怡, 胡林娜 (2137)
不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征	张柳青, 石玉, 李元鹏, 郭燕妮, 周蕾, 周永强, 张运林, 杨艳 (2149)
水源水库藻类功能群落演替特征及水质评价	李衍庆, 黄廷林, 张海涵, 温成成, 杨尚业, 林子深, 高欣 (2158)
人工强制混合对金盆水库水体藻类群落结构时空演替的影响	王晨旭, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 徐金兰, 司凡, 张晗, 路林超 (2166)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体好氧反硝化菌群落空间分布特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 岳智丞, 张航, 王周强, 刘世崇, 彭瑞哲, 苑世超, 李再兴, 崔建升 (2177)
分层型水库水体好氧不产氧光合细菌时空演替特征	张海涵, 王燕, 黄廷林, 王晨旭, 路林超, 司凡, 李楠, 刘凯文, 闫苗苗, 苗雨甜 (2188)
大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应	郭燕妮, 李元鹏, 石玉, 张柳青, 周蕾, 周永强, 张运林, 韩龙飞 (2198)
秦岭北麓河流夏季有色溶解有机物分布特征及影响因素	林子深, 黄廷林, 杨尚业, 温成成, 李衍庆, 周石磊, 宋选社 (2210)
长江下游流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估	贾天琪, 雷荣荣, 武小琳, 倪涛涛, 孙树睿, 郭伟, 刘文彬 (2221)
太湖水体中 NSAIDs 的时空分布规律和生态风险评价	廉杰, 李祎飞, 王晓喧, 叶彬, 邹华, 史红星 (2229)
8 种典型 PhACs 在水中的赋存、生态风险及其对大型溞的影响	徐鑫磊, 刘建超, 陆光华 (2239)
我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律	朱雅, 李一平, 罗凡, 李荣辉, 黄列, 程一鑫, 蒋裕丰 (2247)
基于连续监测的城市内河返黑返臭机制初探: 以南宁市二坑溪为例	李永新, 王威, 何妹, 申泰铭 (2257)
城郊流域源汇景观格局与水体抗生性的关系	李敏, 唐剑锋, 陈利顶, 赵方凯, 冯青郁, 杨磊 (2264)
城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性	聂云汉, 陈浩, 李磊, 朱奔, 赵昕, 贾其隆, 徐慧婷, 叶建锋 (2272)
方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制	柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 吴俊麟, 辛慧敏, 黄良君 (2281)
不同环境条件下铁矿物和针铁矿纳米颗粒稳定性	王智巧, 马杰, 陈雅丽, 翁莉萍, 顾亚陶, 李永涛 (2292)
向日葵秸秆生物炭强化 Fe(III)/S ₂ O ₈ ²⁻ 体系降解苯甲酸	孙鹏, 张凯凯, 张玉, 张延荣 (2301)
非活化单过硫酸盐降解柳氮磺胺吡啶: 动力学及机制	丁曦, 张学维, 周润生, 宋哲, 严佳颖, 周磊, 修光利 (2310)
贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果	杨钊, 李江, 向福亮, 李彦澄, 马凯, 谢锋 (2320)
新型填料 A/O 生物滤池处理低碳氮比农村污水脱氮	赵远哲, 杨永哲, 王海燕, 储昭升, 常洋, 董伟羊, 闫国凯, 王欢, 李丛宇 (2329)
贫营养好氧反硝化菌株的脱氮特性及氮/碳平衡分析	文刚, 王彤, 黄廷林, 万琪琪, 曹瑞华, 寇莉青, 杨尚业 (2339)
连续流 SNAD 工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能	秦嘉伟, 信欣, 鲁航, 张萍萍, 王露蓉, 邹长武, 郭俊元 (2349)
不同培养条件厌氧氨氧化颗粒污泥性质及微生物群落结构差异	姜澄, 郭萌蕾, 谢军祥, 常尧彬, 谢嘉玮, 陈重军, 沈耀良 (2358)
反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动	陈亚, 印雯, 张星星, 张钰, 宋吟玲, 吴鹏, 徐乐中 (2367)
土壤环境承载力评价体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2373)
磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果	王俊楠, 程珊珊, 展文豪, 任强, 马晓宇, 王洋洋 (2381)
还原增溶强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤	张金永, 朱玉婷, 王明新, 韩堂, 葛嘉琦 (2390)
不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响	付平南, 贡晓飞, 罗丽韵, 王琪, 李花粉 (2398)
生物炭施用对紫色土旱坡地土壤氮流失形态及通量的影响	王舒, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 慈恩, 徐国鑫, 李妍, 高明 (2406)
长期撂荒恢复土壤团聚体组成与有机碳分布关系	王兴, 钟泽坤, 张欣怡, 吴少君, 卢绪巧, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (2416)
施用生物炭对壤土土壤微生物代谢养分限制和碳利用效率的影响	王强, 耿增超, 许晨阳, 郭靖宇, 李倩倩, 刘莉丽, 赵汉红, 杜旭光 (2425)
间种高粱及施用大颗粒尿素对茶园 N ₂ O 排放的影响	张珂彬, 刘新亮, 康曼, 王毅, 沈健林, 李勇 (2434)
缙云山森林植被类型对土壤 N ₂ O 相关功能微生物的影响	王盛燕, 王富华, 罗东海, 吕盛, 王子芳, 高明 (2445)
咸水滴灌对棉田土壤 N ₂ O 排放和反硝化细菌群落结构的影响	郭慧楠, 马丽娟, 黄志杰, 李美琪, 侯振安, 阎伟 (2455)
有机质提升对酸性红壤氮循环功能基因及功能微生物的影响	储成, 吴赵越, 黄欠如, 韩成, 钟文辉 (2468)
模拟酸雨对毛竹阔叶林过渡带土壤真菌结构及其多样性的影响	王楠, 潘小承, 王传宽, 白尚斌 (2476)
海洋沉积物中细菌 DNA 和 RNA 水平群落差异	李明月, 杨雨虹, 米铁柱, 贺惠, 甄毓 (2485)
2003 ~ 2013 年中国湿地变化的空间格局与关联性	周婷, 马蛟蛟, 徐颂军 (2496)

向日葵秸秆生物炭强化 $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸

孙鹏^{1,2}, 张凯凯¹, 张玉¹, 张延荣^{1*}

(1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 包头 014010)

摘要: 二价铁离子活化过硫酸盐(PS)产生自由基可降解有机污染物,但体系中 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 循环速率较慢,成为制约降解效率的关键因素之一.为提高反应体系效率,制备向日葵秸秆生物炭(SFBC),以苯甲酸(BA)为目标污染物,探究SFBC强化 $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解BA的效果. SFBC表征结果说明其具有孔隙结构,由无定形炭组成,表面有丰富的官能团及持久性自由基(PFRs).考察了反应条件(pH、PS浓度和SFBC投加量)对降解的影响,结果表明,SFBC/ $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系对BA降解效率明显高于 $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 及SFBC体系,在SFBC = 2.0 g·L⁻¹、BA = 10.0 mg·L⁻¹、PS = 2.0 mmol·L⁻¹、 Fe(III) = 1.0 mmol·L⁻¹和pH = 3.0条件下,90 min时BA降解率达100.00%;自由基猝灭实验及电子顺磁共振光谱(EPR)实验表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和·OH共同参与BA降解并以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主导;循环实验及实际水体影响说明SFBC具有较好地循环稳定性及实际应用性.机制分析阐明PFRs和·OH给出电子还原 Fe(III) 生成 Fe(II) ,进而由 Fe(II) 活化PS高效降解BA.

关键词: 向日葵秸秆生物炭; $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系; $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 循环; 降解; 苯甲酸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)05-2301-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201908187

Sunflower-Straw-Derived Biochar-Enhanced $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ System for Degradation of Benzoic Acid

SUN Peng^{1,2}, ZHANG Kai-kai¹, ZHANG Yu¹, ZHANG Yan-rong^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Fe(II) activation persulfate (PS) is an effective method of degradation of organic pollutants, but the undesirable $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ cycle has become a restrictive factor in the $\text{Fe(II)}/\text{PS}$ system. The effects of sunflower-straw-derived biochar (SFBC) on an $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system and the subsequent degradation of benzoic acid (BA) in water were systematically investigated. The characterization results of SFBC showed that it has a porous structure, consists of amorphous carbon, and has an abundance of surface functional groups and persistent free radicals (PFRs). The effects of critical parameters, including the initial pH, PS concentration, and dose of SFBC were also investigated. The results indicated that the degradation rate of BA in the SFBC/ $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system was significantly higher than that in the $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system and SFBC system. The degradation efficiency of BA reached 100.00% with SFBC, BA, PS, and Fe(III) concentrations of 2.0 g·L⁻¹, 10.0 mg·L⁻¹, 2.0 mmol·L⁻¹, and 1.0 mmol·L⁻¹, respectively, an initial pH of 3.0, and a reaction time of 90 min. Free radical quenching experiments and EPR studies demonstrated that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and ·OH were involved in the SFBC/ $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system, and the $\text{SO}_4^{\cdot-}$ was the main radical for the BA degradation. Reuse and real water matrix effects experiments suggested that SFBC had good stability and practical applicability. Mechanism analysis revealed that PFRs and ·OH as the electron donor reacted with Fe(III) to generate Fe(II) , which then activated PS for highly efficient oxidation of BA.

Key words: sunflower-straw-derived biochar; $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system; $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ cycle; degradation; benzoic acid

苯甲酸(BA)广泛应用于化工、医疗和食品等领域,同时BA又是许多复杂芳香族有机物降解的中间产物之一,对生态环境及人体具有潜在的巨大危害^[1,2].由于BA含有苯环难以生物降解,传统的生物法很难去除^[3].目前对含BA废水的处理方法主要包括吸附、离子交换、絮凝、膜分离和化学氧化等^[4].其中基于过硫酸盐(PS)的高级氧化技术由于具有效率高、氧化能力强、能将多种有毒有机污染物氧化成无毒的水和二氧化碳等优点而成为国内外学者研究热点^[5].常温下PS较稳定,通常需要活化产生氧化能力更强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (E^0 为2.5~3.1 V)^[6].PS活化方法主要有过渡金属离子活化^[7]、热活化^[8]、碱活

化^[9]和光活化^[10]等,相比于其它活化方法, Fe(II) 离子活化具有常温常压下反应、操作简便、廉价易得和无需外加能源等优点而被广泛关注^[11].然而,在 $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系中, Fe(II) 快速消耗,而生成的 Fe(III) 很难被还原成 Fe(II) ,因而造成大量 Fe(III) 累计,一方面产生大量含 Fe(III) 污泥,另一方面又降低了 $\text{Fe(II)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系利用效率^[12,13].因此,通过促进 Fe(III) 向 Fe(II) 的转化,实现 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 循环,既

收稿日期: 2019-08-22; 修订日期: 2019-12-08

基金项目: 国际科技合作项目(2016YFE0126300)

作者简介: 孙鹏(1980~),男,博士研究生,讲师,主要研究方向为生物炭修复水体和土壤污染, E-mail: sp_five666@163.com

* 通信作者, E-mail: yanrong_zhang@hust.edu.cn

可减少含三价铁污泥污染又可增加 SO_4^{2-} 产量而实现对 $\text{Fe}(\text{II})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系的强化。

促进 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 循环主要有加光、热和化学还原剂的方法^[14~17],这些方法虽然可有效促进 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 循环,但由于需要外加能量和昂贵化学药剂而限制了广泛应用。近期研究表明,活性炭^[18]、碳纳米管^[18]和水热炭^[19]可以作为还原剂而强化 $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系和 $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解有机污染物。然而,目前关于环境友好和廉价的生物炭材料作为还原剂促进 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 循环的研究较少,而以向日葵秸秆源生物炭为还原剂强化 $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解水中苯甲酸的研究鲜见有报道。因此,本研究以向日葵秸秆为原料,采用慢速热解法制备了向日葵秸秆生物炭(SFBC),分析了SFBC还原 $\text{Fe}(\text{III})$,促进 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 循环而强化 $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解水中苯甲酸,探讨了反应条件(溶液初始pH、PS浓度和SFBC投加量)对降解过程的影响,确定了反应体系主导自由基,解析了SFBC强化 $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系机制,评价了SFBC循环稳定性及实际水体的影响,以期为SFBC/ $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系实际应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

向日葵秸秆采集于内蒙古巴彦淖尔地区农田;过硫酸钠(PS;99%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、苯甲酸(BA;99%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)、硼氢化钠(99%, NaBH_4)和双氧水(30%, H_2O_2)均购于国药集团化学试剂有限公司;5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO;98%)购买于Sigma-Aldrich。实验所用药品均为分析纯,实验用水均为超纯水。

1.2 生物炭制备

1.2.1 生物炭制备

将收集到向日葵秸秆水洗烘干后,粉碎至粒径小于2.0 mm的粉末。取3.0 g粉末装于带盖瓷坩埚中,在氮气保护下以 $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升温至 450°C 并保持2 h,自然冷却后研磨过100目筛。之后,用超纯水清洗数次直至pH为中性, 80°C 条件下真空干燥12 h,制备得到的向日葵秸秆来源的生物炭标记为SFBC。

生物炭浸出液制备:室温下,准确称取0.10 g生物炭加入到50.0 mL超纯水中,在 $\text{pH}=3.0$ 条件下,磁力搅拌反应90 min,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,收集的滤液即为生物炭浸出液。

1.2.2 还原处理和氧化处理生物炭

为探究生物炭表面官能团对反应体系的影响,

选用 NaBH_4 为还原剂和 H_2O_2 为氧化剂分别对SFBC进行处理。将0.5 g上述制备的SFBC分散于100 mL NaBH_4 ($2.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)或 H_2O_2 (5%)溶液中,室温下磁力搅拌反应12 h。 H_2O_2 氧化处理生物炭进一步水浴加热至 80°C ,反应4 h。反应结束后,悬浮液离心分离,收集生物炭颗粒并用超纯水和甲醇清洗数次,最后 80°C 条件下真空干燥12 h,制备得到的还原处理和氧化处理生物炭分别标记为SFBC- NaBH_4 和SFBC- H_2O_2 。

1.3 生物炭表征

样品表面官能团用傅里叶红外光谱仪(FTIR, VERTEX 70 Bruker Germany)表征,SFBC持久性自由基(PFRs)用电子顺磁共振光谱仪(EPR, EMXnano, Bruker, Germany)测定,晶体结构用X射线粉末衍射仪(XRD, Empyrean PANalytical B. V. Holland)表征,表面形貌用扫描电镜(FE-SEM, NANOSEM 450, FEI)表征。

1.4 降解实验

室温下,准确称取0.10 g生物炭加入到50.0 mL初始浓度为 $10.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯甲酸溶液中,之后立即加入0.5 mL浓度为 $200.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的PS储备液和0.5 mL浓度为 $100.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氯化铁储备液, $\text{pH}=3.0$,磁力搅拌下反应90 min。用1.0 mL注射器分别在5、15、30、60和90 min取出1.0 mL样品并用 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,滤液后立即加入1.0 mL甲醇(99%)猝灭反应,样品在2 h内测定苯甲酸含量及铁离子变化情况,计算降解率时,由实测的苯甲酸浓度乘以稀释倍数2再除以苯甲酸初始浓度 $10.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 得到。所有实验均重复3次,最终数据取3次实验的平均值。

1.5 分析方法

苯甲酸测定采用高效液相色谱法(HPLC),仪器为Shimadzu Japan,配置紫外检测器,操作条件为:分离柱为炭18柱($4.6\ \text{mm}\times 150\ \text{mm}$, Agilent, USA),流动相为甲醇、水和三氟乙酸,配比为60/40/0.1,流动相流速为 $0.8\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长为255 nm。 Fe^{2+} 测定采用邻菲罗啉分光光度法,分光光度计为Evolution 201, Thermo, USA。总铁测定用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),设备为ELAN DRC-e, Perkin Elmer, USA。自由基检测采用EPR, 仪器为EMXnano, Bruker, Germany。

2 结果与讨论

2.1 向日葵秸秆生物炭的表征

SFBC的比表面积和孔径数据如表1所示,比表面积为 $14.3\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其中微孔面积为 $5.6\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;

总孔容积为 0.010 m³·g⁻¹, 其中微孔容积为 0.003 m³·g⁻¹, 以上数据说明 SFBC 含有较多的大孔, 少量的微孔和中孔. SEM 图更是直观地证明了 SFBC 表面具有较多孔隙[图 1(a)]. SFBC 表面孔隙的产生

主要是由于向日葵秸秆原料在限氧条件下裂解, 此时有机物质分解成二氧化碳和水分子等气体导致孔隙的形成^[20]; 制备的 SFBC 具有一定孔隙因而对污染物具有一定的吸附能力.

表 1 SFBC 比表面积和孔径

Table 1 Surface area and pore size of SFBC				
样品	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}}/\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}/\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$
SFBC	14.3	5.6	0.010	0.003

图 1(b)为 SFBC 的 XRD 图, 在 24℃ 和 44℃ 分别观察到两个对应于(002)和(101)碳衍射的宽峰, 分别反映了无序炭和结晶石墨结构^[21], 表明 SFBC 是由无序炭组成.

图 1(c)为 SFBC 的 FTIR 图, 波长 3 427、2 930、1 700、1 587 和 1 205 cm⁻¹ 的吸收峰分别对应于—OH、—CH₂、COOH 和/或 COOC、C=C 或酮中 C=O、C—O—C 振动^[22], 表明 SFBC 表面具有丰富的

官能团, 这些官能团使 SFBC 具有较强的反应活性.

图 1(d)为 SFBC 的 EPR 图, 反映出 SFBC 具有大量的持久性自由基, 可归因于组成 SFBC 的苯环上含有大量的未成对离域 π 电子^[23]. 本研究 EPR 光谱的 g 值为 2.005 18, 因而是以氧为中心的 PFRs^[19]. PFRs 具有较强的反应活性, 可能作为电子给体还原 Fe(Ⅲ) 生成 Fe(Ⅱ) 而强化 Fe(Ⅲ)/PS 体系降解有机污染物.

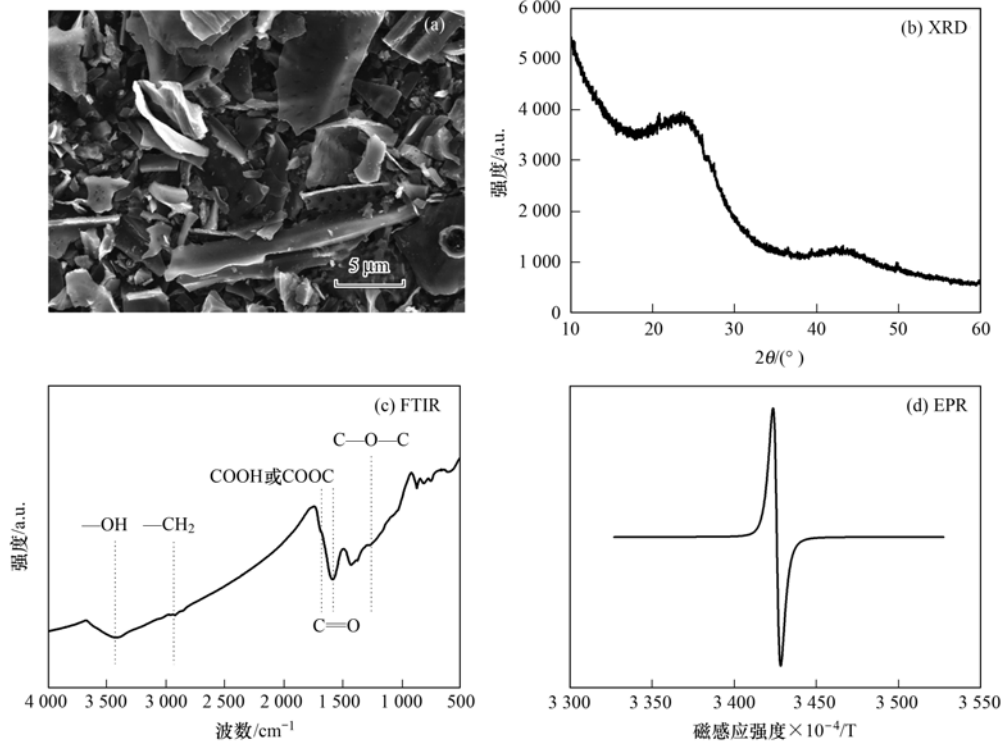


图 1 SFBC 扫描电镜图、XRD 图、FTIR 图和 EPR 图

Fig. 1 SEM, XRD, FTIR, and EPR spectra of SFBC samples

2.2 不同体系下苯甲酸的降解效率

在 SFBC 投加量为 2.0 g·L⁻¹, PS 和 Fe(Ⅲ) 浓度分别为 2.0 mmol·L⁻¹ 和 1.0 mmol·L⁻¹, pH=3.0 条件下, 探究不同体系下 BA 的降解效率. 如图 2(a) 所示, 反应 90 min 后, 单独 PS 对 BA 无降解; PS/Fe(Ⅲ) 体系对 BA 降解率仅为 2.00%, 表明 Fe(Ⅲ) 较难活化 PS; 单独 SFBC 体系对 BA 去除率为 8.75%, 说明 SFBC 对 BA 有一定的吸附作用, 但吸附去除率较低; SFBC/PS 体系对 BA 去除率为

7.39%, 略低于单独 SFBC 对 BA 去除率, 阐明 SFBC 很难直接活化 PS 降解 BA 且由于 PS 在 SFBC 的竞争吸附导致 SFBC 对 BA 的吸附去除略有下降; SFBC/Fe(Ⅲ)/PS 体系 90 min 时对 BA 降解率可达 100.00%, 说明 SFBC/Fe(Ⅲ) 可有效活化 PS 降解 BA, 推测原因可能是 SFBC 还原 Fe(Ⅲ) 生成 Fe(Ⅱ), 实现 Fe(Ⅲ) 与 Fe(Ⅱ) 之间的循环, 进而由 Fe(Ⅱ) 活化 PS 产生自由基降解 BA.

为了论证 SFBC 对 Fe(Ⅲ) 还原, 测定了不同体

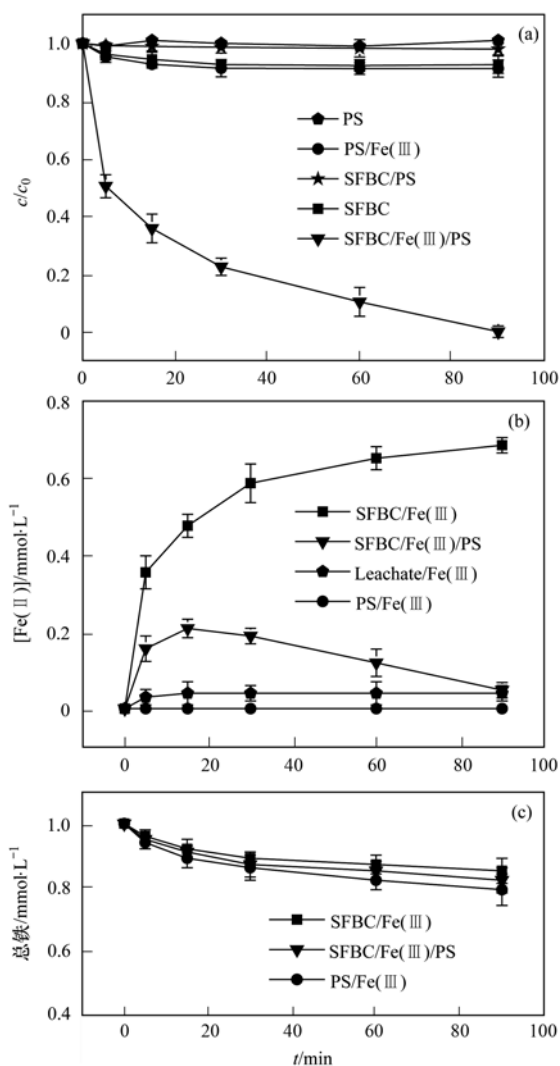


图2 不同体系中BA降解效率和铁离子变化情况

Fig. 2 Degradation efficiency of benzoic acid and variation in iron ion concentration in different systems

系中 $Fe(II)$ 生成量. 如图2(b)所示, 单独SFBC/ $Fe(III)$ 体系中, 随着反应时间的进行, $Fe(II)$ 的生成量逐渐增加, 在90 min时 $Fe(II)$ 浓度可达 $0.69 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明SFBC对 $Fe(III)$ 具有很强的还原能力, 实现了 $Fe(III)$ 到 $Fe(II)$ 之间的循环; 为了解释是SFBC本身还是SFBC浸出液对 $Fe(III)$ 具有还原能力, 测定了SFBC浸出液中 $Fe(II)$ 产量, 90 min时Leachate/ $Fe(III)$ 体系中 $Fe(II)$ 产量仅为 0.04 mmol , 此结果表明对 $Fe(III)$ 的还原主要是生物炭本身; SFBC/ $Fe(III)$ /PS体系中 $Fe(II)$ 产量随着反应的进行先增加后减少, 这可解释为在反应前期SFBC对 $Fe(III)$ 的还原速率大于 $Fe(II)$ 与PS反应的消耗速率因而导致了 $Fe(II)$ 的累计, 而随着反应的进行SFBC对 $Fe(III)$ 的还原速率小于 $Fe(II)$ 与PS反应的消耗速率因而表现为 $Fe(II)$ 总量的减少.

如图2(c)所示, 溶液中总铁浓度随着反应的进行逐渐降低, 这可能是因为少量 $Fe(III)$ 沉淀及铁离子被SFBC吸附所导致的.

2.3 反应体系初始pH的影响

pH是影响PS活化的重要因素, 因此探究了不同初始pH对SFBC强化 $Fe(III)$ / $S_2O_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸的影响. 如图3所示, 当pH由2.0增加到3.0时, 90 min BA去除率由72.37%增加达到100.00%, 这可能是因为当溶液 $\text{pH} < 3.0$ 时, $S_2O_8^{2-}$ 会与高浓度的 H^+ 反应, 生成 $HS_2O_8^-$, 进而形成四氧化二硫和硫酸氢盐, 导致有效 $S_2O_8^{2-}$ 减少; 当溶液pH由3.0继续增加到9.0时, 90 min BA去除率由100.00%降低至5.00%, 这主要是因为当 $\text{pH} > 3.0$ 时, $Fe(III)$ 会逐渐生成沉淀, 导致溶液中有效 $Fe(III)$ 量减少, 使SFBC还原 $Fe(III)$ 生成 $Fe(II)$ 量减少, 最终使BA降解效率降低. SFBC/ $Fe(III)$ / $S_2O_8^{2-}$ 体系最佳反应pH为3.0, 后续研究pH选用3.0.

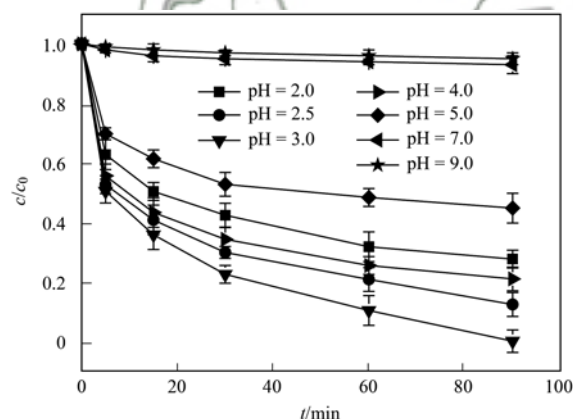
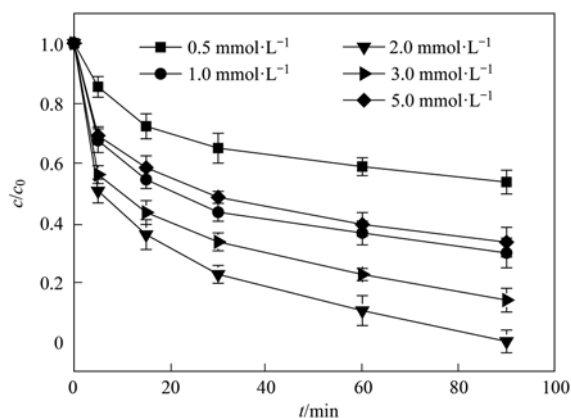


图3 不同初始pH对BA降解效率影响

Fig. 3 Effects of initial pH on BA oxidation

2.4 过硫酸盐浓度的影响

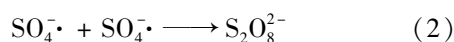
不同PS浓度对BA降解的影响如图4所示, PS浓度从 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 90 min内BA降解率由46.55%增大到100.00%; 而当PS浓度从 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, BA降解率反而由100.00%降低至66.72%. 数据表明, 在一定浓度范围内增加PS的量有利于BA降解, 可解释为随着PS量的增加, 活化PS产生的 $SO_4^{\cdot -}$ 量增加, 进而增加了BA的降解效率; 但当PS浓度增大到一定量时, 继续增加PS的量会抑制BA的降解, 原因可能为过量的PS会淬灭 $SO_4^{\cdot -}$ 及短时间内累积大量的 $SO_4^{\cdot -}$ 会产生自身猝灭反应^[24], 如式(1)和(2)所示. 因此, 以下实验选用PS浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.



$[\text{SFBC}] = 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{BA}] = 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{Fe}(\text{III})] = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$, $T = 20^\circ\text{C}$

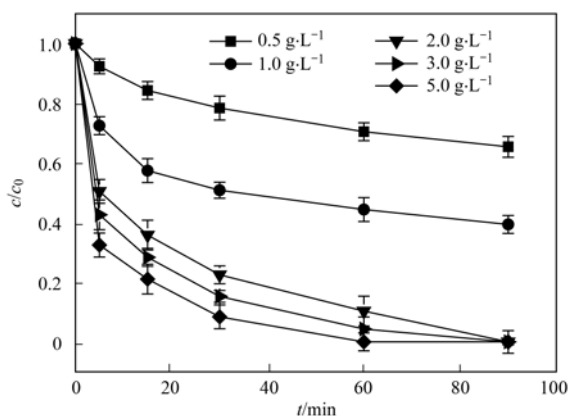
图4 不同浓度PS对BA降解效率影响

Fig. 4 Effects of PS concentration on BA oxidation



2.5 SFBC投加量的影响

SFBC投加量对BA降解影响如图5所示,当投加量为0.5、1.0、2.0、3.0和5.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,90 min BA降解率分别为34.61%、60.62%、100.00%、100.00%和100.00%,BA降解速率随着SFBC投加量增加而增大,说明增大SFBC投加量会提供更多活性位点还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 生成 $\text{Fe}(\text{II})$,进而由 $\text{Fe}(\text{II})$ 活化PS产生更多自由基降解BA. SFBC投加量由2.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到5.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,BA降解速率增加远没有由0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到2.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时显著,表明当PS用量一定时限制了更多自由基的产生. 考虑到SFBC利用效率问题,确定2.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最佳浓度.



$[\text{BA}] = 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{PS}] = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{Fe}(\text{III})] = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$, $T = 20^\circ\text{C}$

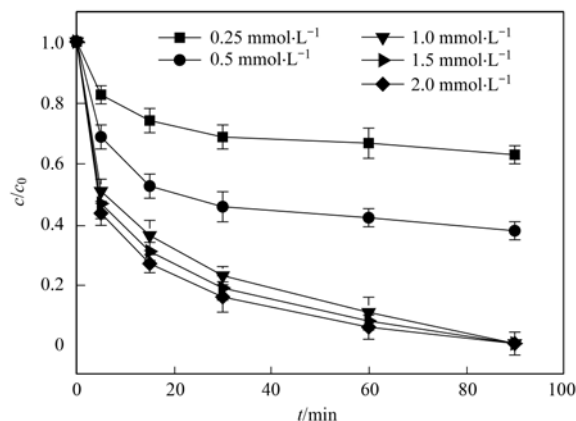
图5 不同浓度SFBC投加量对BA降解效率影响

Fig. 5 Effects of SFBC concentration on BA oxidation

2.6 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度的影响

不同 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度对BA降解的影响如图6所示,BA降解速率随着 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度增大而增大,说明

增大 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度会加速其与SFBC的反应,因而产生更多 $\text{Fe}(\text{II})$,进而促进BA的降解. $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度由1.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,BA降解速率增加远没有由0.25 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到1.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时显著,表明当SFBC用量一定时限制了更多 $\text{Fe}(\text{II})$ 的产生. 考虑到 $\text{Fe}(\text{III})$ 利用效率问题,确定1.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最佳实验浓度.



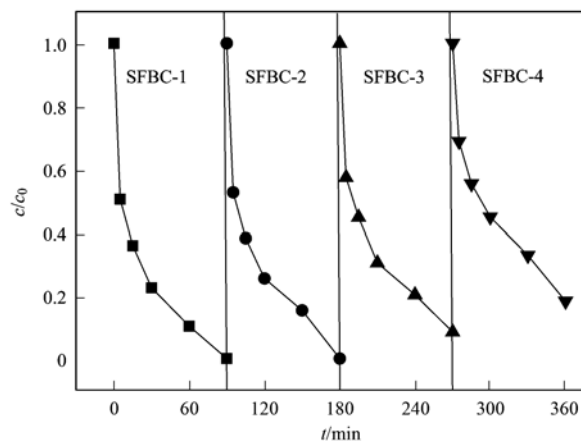
$[\text{SFBC}] = 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{BA}] = 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{PS}] = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$, $T = 20^\circ\text{C}$

图6 不同浓度 $[\text{Fe}(\text{III})]$ 对BA降解效率影响

Fig. 6 Effects of $[\text{Fe}(\text{III})]$ concentration on BA oxidation

2.7 SFBC循环利用性

催化剂的循环稳定性是评价其能否实际应用的重要指标之一,因此,收集反应后的向日葵秸秆生物炭,用去离子水清洗数次,80℃真空烘干后进行循环实验.如图7所示,反应90 min后4次循环实验中苯甲酸的降解率分别为100.00%、100.00%、91.57%和81.79%.虽然苯甲酸的降解率随着SFBC使用次数的增加有所降低,但4次循环时降解率仍高达80.00%以上,表明,SFBC具有较好的稳定性,可以重复使用.降解率降低的原因可能为:



$[\text{SFBC}] = 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{BA}] = 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{PS}] = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{III})] = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$, $T = 20^\circ\text{C}$

图7 SFBC重复使用情况

Fig. 7 Recyclability of SFBC in the SFBC/PS/ $\text{Fe}(\text{III})$ system

①BA的降解中间产物及 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 残留在 SFBC 表面及孔道内,占据了 SFBC 上的活性位点,导致与 Fe(III) 反应的活性位点减少;②SFBC 还原 Fe(III) 生成 Fe(II) 时,导致 SFBC 表面性质发生变化,减少了 SFBC 上的活性位点.

2.8 反应体系主导自由基的确定

活化 PS 可产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可进一步与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 因此,在 SFBC/PS/ Fe(III) 体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 都可能是 BA 降解的活性自由基. 为了确定反应体系中主导自由基,选用 MeOH 为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$k = 1.1 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 和 $\cdot\text{OH}$ [$k = 9.7 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 猝灭剂, TBA 为 $\cdot\text{OH}$ [$k = 6.0 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 猝灭剂,在猝灭剂与 PS 摩尔比 1 000/1 条件下,进行猝灭实验^[25]. 结果如图 8(a) 所示, 90 min 时在 MeOH 和 TBA 体系中 BA 降解抑制率分别为 77.54% 和 15.87%. 表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同参与 BA 降解反应,且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为反应体系中主导自由基.

为进一步确认反应体系中产生的自由基,选用

DMPO 为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,利用 EPR 鉴定自由基种类. 如图 8(b) 所示,在 SFBC/PS/ Fe(III) 体系中捕获到了典型 DMPO($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和 DMPO($\cdot\text{OH}$) 特征信号,表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是反应体系中的活性物种. DMPO($\cdot\text{OH}$) 的信号强度比 DMPO($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 信号强度更强,可归因于形成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物 [DMPO($\text{SO}_4^{\cdot-}$)] 被 H_2O 快速亲核取代而形成 $\cdot\text{OH}$ 加合物 [DMPO($\cdot\text{OH}$)]^[26], 因此,虽然反应体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主要活性物种,但 DMPO($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 信号比 DMPO($\cdot\text{OH}$) 弱.

2.9 SFBC 强化 $\text{Fe(III)}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解 BA 机制

生物炭上 PFRs 具有较高反应活性,可以作为电子给体与氧化剂反应. 为了论证 PFRs 的作用,比较了 SFBC 反应前后的 EPR 图谱. 如图 9(a) 所示, SFBC 反应后的 EPR 峰明显小于反应前的 EPR 峰,自旋单电子数量由反应前的 7.816×10^{17} 个减少到反应后的 7.265×10^{17} 个,说明 SFBC 上的 PFRs 参与了反应,即 PFRs 给出电子还原 Fe(III) 生成

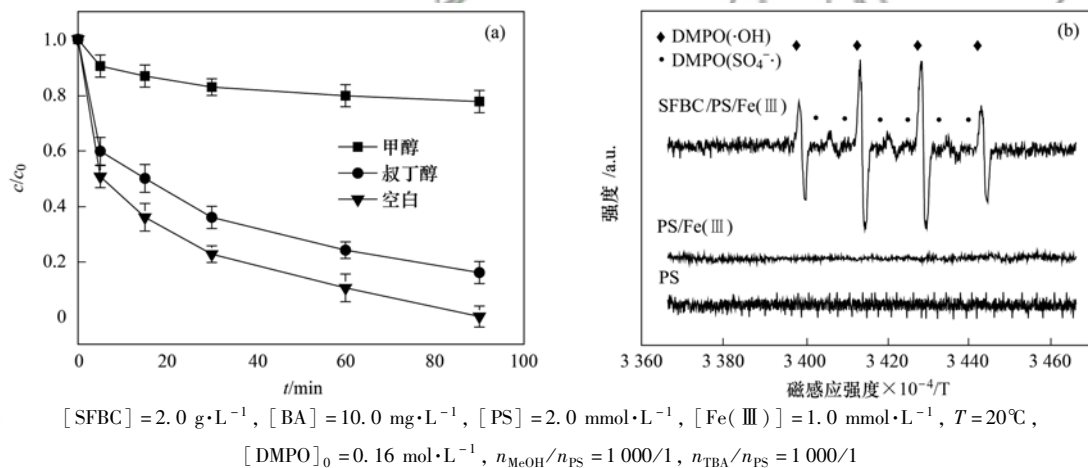


图 8 自由基猝灭剂对 BA 降解影响和 EPR 图谱

Fig. 8 Effect of radical quencher on BA oxidation in the PS/ Fe(III) /SFBC systems and EPR spectra of DMPO($\cdot\text{OH}$) and DMPO($\text{SO}_4^{\cdot-}$) during the PS activation in the Fe(III) /SFBC systems

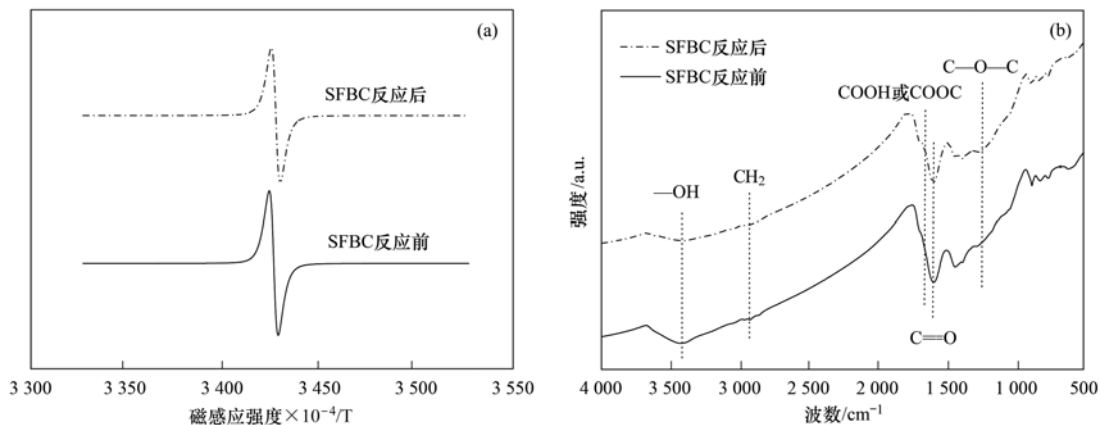


图 9 反应前后 SFBC 的 EPR 谱图和红外谱图

Fig. 9 EPR and FTIR spectra of SFBC before and after reaction

$\text{Fe}(\text{II})$),进而由 $\text{Fe}(\text{II})$ 活化 PS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基降解 BA.

除了 SFBC 上 PFRs 作用外, SFBC 表面—OH 官能团同样起着重要作用. 图 9(b)表明, $3\,427\text{ cm}^{-1}$ 处—OH 振动峰反应后明显减少,由此证明 SFBC 表面—OH 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 反应,使 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原生成 $\text{Fe}(\text{II})$,进而强化 SFBC/ $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系. 此结论也与 Qin 等^[19]的研究结果相一致.

有报道指出 NaBH_4 可以将生物炭上羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 还原生成—OH, H_2O_2 可以氧化去除生物炭上表面—OH^[27]. 为了进一步确认 SFBC 表面官能

团及 PFRs 作用,采用 NaBH_4 和 H_2O_2 分别对 SFBC 进行处理. 不同处理方式对 BA 降解效率为: $\text{SFBC}-\text{NaBH}_4 > \text{SFBC} > \text{SFBC}-\text{H}_2\text{O}_2$ [图 10(a)],说明 NaBH_4 处理炭使降解 BA 效果变好而 H_2O_2 处理炭使降解 BA 效果变差. 由红外谱图可知,相比于原始 SFBC, NaBH_4 处理可使 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰减弱而—OH 振动峰增强, H_2O_2 处理可使—OH 振动峰减弱 [图 10(b)],表明 NaBH_4 处理可部分还原 $\text{C}=\text{O}$ 为—OH,而 H_2O_2 处理可部分去除—OH. EPR 结果显示,相比于原始 SFBC, NaBH_4 处理吸收峰略有下降,而 H_2O_2 处理吸收峰明显下降 [图 10(c)],表明 NaBH_4 处理对 PFRs 影响不大而 H_2O_2 处理会明显减少 PFRs 的数量. 以上讨论进一步说明 SFBC 上的 PFRs 和—OH 共同还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 生成 $\text{Fe}(\text{II})$,实现 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 循环,之后由 $\text{Fe}(\text{II})$ 活化 PS 产生自由基降解 BA,基于此,提出反应的机制 (图 11).

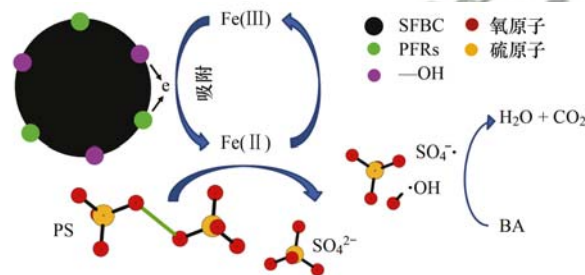


图 11 向日葵秸秆生物炭强化 $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸机制

Fig. 11 Schematic diagram for SFBC-enhanced degradation of BA in SFBC/ $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system

2.10 实际水样的影响

为了探讨在实际水体中 SFBC 应用的可行性,分别选取地表水和生活污水处理厂二级处理出水,考察在不同水体中 SFBC 强化 $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸性能. 如图 12 所示,虽然与去离子水体系

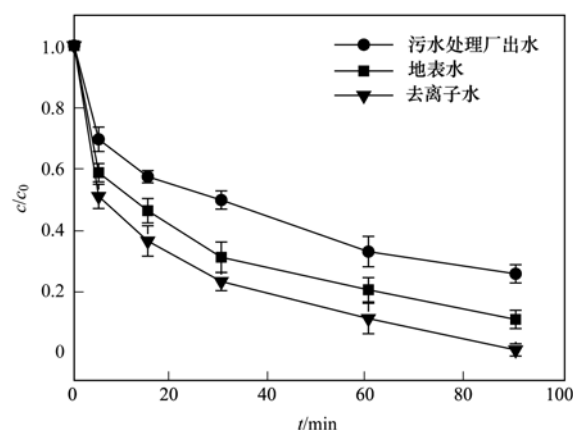


图 12 实际水样对 BA 降解影响
[SFBC] = $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, [BA] = $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, [PS] = $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, [Fe(III)] = $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3.0, $T = 20^\circ\text{C}$

Fig. 12 BA oxidation in real surface water and wastewater

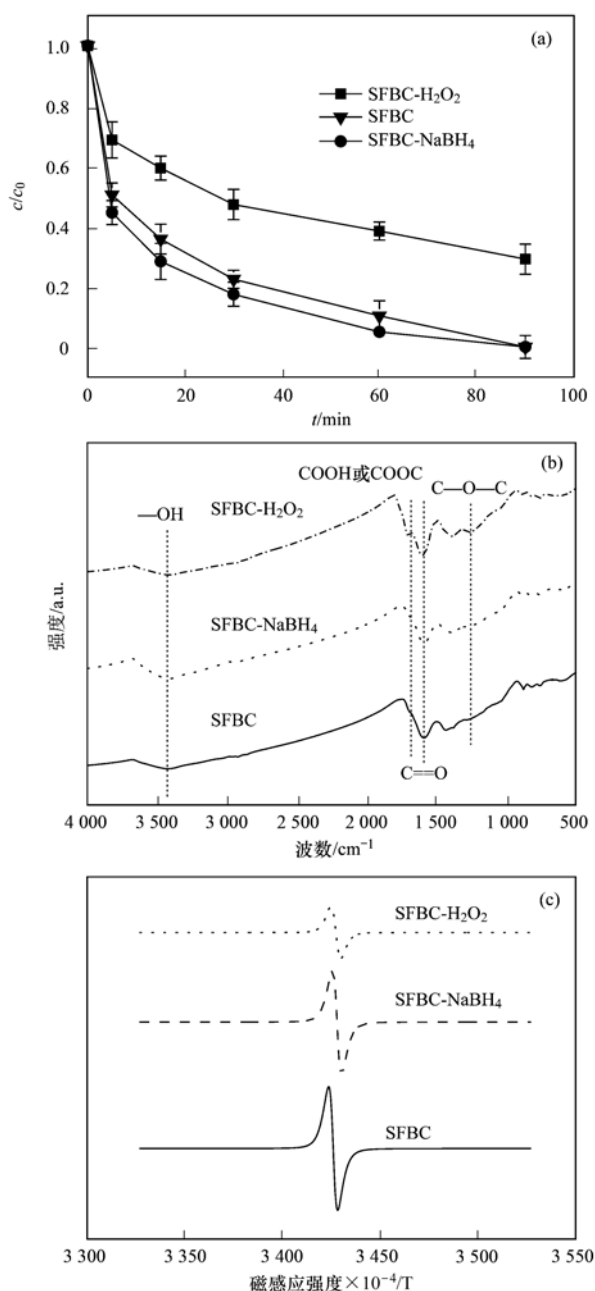


图 10 H_2O_2 和 NaBH_4 处理的 SFBC 降解 BA 效果、红外谱图和 EPR 谱图

Fig. 10 BA degradation efficiency in different systems, FTIR and EPR spectra of SFBC- NaBH_4 and SFBC- H_2O_2

比较,两种实际水体均对苯甲酸降解起到一定的抑制作用,但仍可达到 75.00% 以上的降解率,表明 SFBC/Fe(Ⅲ)/S₂O₈²⁻ 体系是一种具有实际应用前景的方法. 实际水体对苯甲酸降解起到抑制作用的原因可解释为:①实际水体中含有的有机物可与 SO₄^{•-} 反应,进而降低苯甲酸降解率;②实际水体中含有的 HCO₃⁻、Cl⁻ 和 NO₃⁻ 等离子可以作为 SO₄^{•-} 猝灭剂而抑制 BA 的降解.

3 结论

(1) 向日葵秸秆生物炭可还原 Fe(Ⅲ) 生成 Fe(Ⅱ), 实现 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) 循环而强化 Fe(Ⅲ)/S₂O₈²⁻ 体系降解苯甲酸. SFBC = 2.0 g·L⁻¹, BA = 10.0 mg·L⁻¹, PS = 2.0 mmol·L⁻¹, Fe(Ⅲ) = 1.0 mmol·L⁻¹, pH = 3.0 条件下, 90 min 时 BA 降解率达 100.00%.

(2) SO₄^{•-} 和 ·OH 共同参与 BA 降解, 且以 SO₄^{•-} 为主导; 向日葵秸秆生物炭具有良好的循环稳定性且受实际水体影响较小.

(3) 向日葵秸秆生物炭上 PFRs 和 ·OH 是其强化 Fe(Ⅲ)/S₂O₈²⁻ 体系的根本因素.

参考文献:

- [1] Wang C, Kralj M B, Košmrlj B, *et al.* Stability and removal of selected avobenzone's chlorination products[J]. *Chemosphere*, 2017, **182**: 238-244.
- [2] Zhao Y H, Ji G D, Cronin M T D, *et al.* QSAR study of the toxicity of benzoic acids to *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* and carp[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, **216** (3): 205-215.
- [3] Dai J, Xiao X, Duan S X, *et al.* Synthesis of novel microporous nanocomposites of ZIF-8 on multiwalled carbon nanotubes for adsorptive removing benzoic acid from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **331**: 64-74.
- [4] Karunanayake A G, Todd O A, Crowley M L, *et al.* Rapid removal of salicylic acid, 4-nitroaniline, benzoic acid and phthalic acid from wastewater using magnetized fast pyrolysis biochar from waste Douglas fir[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **319**: 75-88.
- [5] Yan J C, Chen Y, Qian L B, *et al.* Heterogeneously catalyzed persulfate with a CuMgFe layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **338**: 372-380.
- [6] 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.
- [7] Zhang K J, Zhou X Y, Zhang T Q, *et al.* Degradation of the earthy and musty odorant 2, 4, 6-trichloroanisole by persulfate activated with iron of different valences[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25** (4): 3435-3445.
- [8] Chen X Q, Murugananthan M, Zhang Y R. Degradation of p-Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**: 1357-1365.
- [9] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44** (16): 6423-6428.
- [10] An D, Westerhoff P, Zheng M X, *et al.* UV-activated persulfate oxidation and regeneration of NOM-Saturated granular activated carbon[J]. *Water Research*, 2015, **73**: 304-310.
- [11] Zhou Z, Liu X T, Sun K, *et al.* Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **372**: 836-851.
- [12] Zhu K R, Xu H, Chen, C L, *et al.* Encapsulation of Fe⁰-dominated Fe₃O₄/Fe⁰/Fe₃C nanoparticles into carbonized polydopamine nanospheres for catalytic degradation of tetracycline via persulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **372**: 304-311.
- [13] Xu X M, Chen W M, Zong S Y, *et al.* Atrazine degradation using Fe₃O₄-sepiolite catalyzed persulfate: reactivity, mechanism and stability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **377**: 62-69.
- [14] Anotai M C, Lu M C, Chewprecha P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes[J]. *Water Research*, 2006, **40** (9): 1841-1847.
- [15] Sirés I, Garrido J A, Rodríguez R M, *et al.* Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **72** (3-4): 382-394.
- [16] Shi X D, Li Y T, Zhang Z, *et al.* Enhancement of ciprofloxacin degradation in the Fe(Ⅱ)/peroxymonosulfate system by protocatechuic acid over a wide initial pH range[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **372**: 1113-1121.
- [17] 韩东晖, 李瑛, 李开明, 等. UV 强化草酸络合 Fe³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺[J]. *环境科学*, 2018, **39** (9): 4257-4264.
- [17] Han D H, Li Y, Li K M, *et al.* Enhanced degradation of aniline by PS oxidation in the presence of UV and Ferric oxalate[J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (9): 4257-4264.
- [18] Seo J, Lee H J, Lee H, *et al.* Enhanced production of reactive oxidants by Fenton-like reactions in the presence of carbon materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **273**: 502-508.
- [19] Qin Y X, Zhang L Z, An T C. Hydrothermal carbon-mediated Fenton-like reaction mechanism in the degradation of alachlor: direct electron transfer from hydrothermal carbon to Fe(Ⅲ)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9** (20): 17115-17124.
- [20] Liu X Q, Ding H S, Wang Y Y, *et al.* Pyrolytic temperature dependent and ash catalyzed formation of sludge char with ultra-high adsorption to 1-Naphthol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (5): 2602-2609.
- [21] Yang E B, Yao C L, Liu Y C, *et al.* Bamboo-derived porous biochar for efficient adsorption removal of dibenzothiophene from model fuel[J]. *Fuel*, 2018, **211**: 121-129.
- [22] Chen Z M, Xiao X, Chen B L, *et al.* Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (1): 309-317.
- [23] Liao S H, Pan B, Li H, *et al.* Detecting free radicals in biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings[J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2014, **48**(15): 8581-8587.
- [24] 李晶, 鲍建国, 杜江坤, 等. Fe/Cu 双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3203-3211.
- Li J, Bao J G, Du J K, *et al.* Degradation mechanism of tetracycline using Fe/Cu oxides as heterogeneous activators of peroxymonosulfate[J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3203-3211.
- [25] 李蒋, 王雁, 张秀芳, 等. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合阳极活化过一硫酸盐强化光电催化降解双酚 A[J]. 环境科学, 2018, **39**(8): 3713-3718.
- Li J, Wang Y, Zhang X F, *et al.* Enhancement of photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A with peroxymonosulfate activated by a $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composite photoanode[J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3713-3718.
- [26] Timmins G S, Liu K J, Bechara E J H, *et al.* Trapping of free radicals with direct in vivo EPR detection: a comparison of 5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide and 5-diethoxyphosphoryl-5-methyl-1-pyrroline-*N*-oxide as spin traps for $\text{HO}\cdot$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [J]. Free Radical Biology and Medicine, 1999, **27**(3-4): 329-333.
- [27] Zhang K K, Sun P, Faye M C A S, *et al.* Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation[J]. Carbon, 2018, **130**: 730-740.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2019 年 11 月 19 日, 中国科技论文统计结果发布会在北京举行, 会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单. 《环境科学》连续 18 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号. “百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定. 该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析, 对期刊分学科进行评比, 其评价结果客观公正, 为我国科技界公认, 并具有广泛影响.



CONTENTS

Comparison of Three Receptor Models for Source Apportionment of PM _{2.5} in Shanghai: Using Hourly Resolved PM _{2.5} Chemical Composition Data	ZHOU Min (1997)
Impact of Differents in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles	WU Meng-xi, CHENG Chun-lei, HUANG Bo, <i>et al.</i> (2006)
Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core: Based on Micro-scale Single Particle Analysis	ZHANG Shu-jia, XU Liang, GUO Xin-mei, <i>et al.</i> (2017)
Comparative Analysis of Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosol Components in the Atmosphere Between Urban and Suburban Areas	LI Xin-yue, ZHANG Kai-shan, DENG Lin-li, <i>et al.</i> (2026)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with PM _{2.5} and PM ₁₀ in Linyi	LU Ping, ZHAO Xue-yan, YIN Bao-hui, <i>et al.</i> (2036)
Characteristics and Sources of Microbial Aerosols in Urban and Mountainous Areas in Autumn and Winter in Xi'an, China	XIE Wen-wen, LU Rui, MU Fei-fei, <i>et al.</i> (2044)
Pollution Characteristics of Cooking Fumes, Particulates, and Non-methane Hydrocarbons in the Exhaust of Typical Beijing Restaurants	HE Wan-qing, WANG Tian-yi, SHAO Xia, <i>et al.</i> (2050)
PM _{2.5} Concentration Influencing Factors in China Based on the Random Forest Model	XIA Xiao-sheng, CHEN Jing-jing, WANG Jia-jia, <i>et al.</i> (2057)
Spatio-temporal Variation of PM _{2.5} Related Relationships in China from the Perspective of Air Pollution Regional Linkage Control and Prevention	YANG Wen-tao, HUANG Hui-kun, WEI Dong-sheng, <i>et al.</i> (2066)
Characteristics of Spatial and Temporal Evolution and Investigation of Air Pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Based on Ground-Space Observation Data	WANG Yao-ting, LIANG Jia-cheng, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2075)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment	TANG Chun-lei, ZHENG Xiu-qing, LIANG Yong-ping (2087)
Tempo-spatial and Retention Analysis of Total Phosphorus in the Three Gorges Reservoir	TANG Xiao-ya, TONG Si-chen, HUANG Guo-xian, <i>et al.</i> (2096)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Chlorophyll a in Typical Tributaries During the Impoundment Period of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, JI Dao-bin, WANG Li-jing, <i>et al.</i> (2107)
Spatial-temporal Distribution of Nutrients in Hanfeng Lake After Official Operation	FU Shi, NI Jiu-pai, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2116)
Spatio-temporal Variations in the Characteristics of Water Eutrophication and Sediment Pollution in Baiyangdian Lake	LIU Xin, SHI Bin, MENG Jing, <i>et al.</i> (2127)
Spatial-temporal Distribution of Suspended Solids and Its Sedimentation Flux and Nutrients Effects in Xin'anjiang Reservoir, China	SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (2137)
Bioavailability Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping Under Different Hydrological Scenarios	ZHANG Liu-qing, SHI Yu, LI Yuan-peng, <i>et al.</i> (2149)
Succession Characteristics of Algae Functional Groups and Water Quality Assessment in a Drinking Water Reservoir	LI Yan-qing, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Artificial Mixing on Temporal and Spatial Succession of Algae Community Structure in Jinpen Reservoir	WANG Chen-xu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2166)
Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Aerobic Denitrification Bacterial Community Structure from Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area During the Winter Freezing Period	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUE Ge-cheng, <i>et al.</i> (2177)
Spatial and Temporal Succession Characteristics of Aerobic Anoxygenic Photosynthesis Bacteria in a Stratified Reservoir	ZHANG Hai-han, WANG Yan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2188)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Dynamics to Different Hydrological Scenarios in the Two Largest Freshwater Lakes Connected to the Yangtze River	GUO Yan-mi, LI Yuan-peng, SHI Yu, <i>et al.</i> (2198)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Northern-Side River of the Qinling Mountains in Summer	LIN Zi-shen, HUANG Ting-lin, YANG Shang-ye, <i>et al.</i> (2210)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tributary Waters of the Lower Reaches of the Yangtze River, China	JIA Tian-qi, LEI Rong-rong, WU Xiao-lin, <i>et al.</i> (2221)
Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment	LIAN Jie, LI Yi-fei, WANG Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2229)
Occurrence and Ecological Risk of Eight Typical PhACs in Surface Water and Its Impact on <i>Daphnia magna</i>	XU Xin-lei, LIU Jian-chao, LU Guang-hua (2239)
Distribution Characteristics and Migration Rules of Pollutants in Sediments of Reservoirs with <i>Eucalyptus</i> Plantation, Southern China	ZHU Ya, LI Yi-ping, LUO Fan, <i>et al.</i> (2247)
Mechanism of Urban Black Odorous Water Based on Continuous Monitoring: A Case Study of the Erkeng Stream in Nanning	LI Yong-xin, WANG Wei, HE Mei, <i>et al.</i> (2257)
Relationship Between Source-Sink Landscape Pattern and Antibiotics in Surface Water in Peri-urban Watershed	LI Min, TANG Jian-feng, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2264)
Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff	NIE Yun-han, CHEN Hao, LI Lei, <i>et al.</i> (2272)
Regulating Effect and Mechanism of Calcite/Chlorapatite Mixture Addition on Transformation and Transport of Phosphorus in Sediments	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2281)
Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions	WANG Zhi-qiao, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (2292)
Sunflower-Staw-Derived Biochar-Enhanced Fe(III)/S ₂ O ₈ ²⁻ System for Degradation of Benzoic Acid	SUN Peng, ZHANG Kai-kai, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2301)
Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine: Kinetics and Mechanism Investigations	DING Xi, ZHANG Xue-wei, ZHOU Run-sheng, <i>et al.</i> (2310)
Pollution Characteristics and Removal Effects of Antibiotics in Wastewater from Large-Scale Pig Farms in Guizhou	YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, <i>et al.</i> (2320)
Nitrogen Removal in Low-C/N Rural Sewage Treatment by Anoxic/Oxic Biofilter Packed with New Types of Fillers	ZHAO Yuan-zhe, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2329)
Nitrogen Removal Performance and Nitrogen/Carbon Balance of Oligotrophic Aerobic Denitrifiers	WEN Gang, WANG Tong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2339)
Bacterial Community Shifts and Nitrogen Removal Characteristics for a SNAD Process Treating Anaerobic Digester Liquor of Swine Wastewater (ADLSW) in a Continuous-Flow Biofilm Reactor (CFBR)	QIN Jia-wei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (2349)
Characteristics of ANAMMOX Granular Sludge and Differences in Microbial Community Structure Under Different Culture Conditions	JIANG Ying, GUO Meng-lei, XIE Jun-xiang, <i>et al.</i> (2358)
Start-up of an Integrated Process of Denitrifying Phosphorus Removal Coupled with Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	CHEN Ya, YIN Wen, ZHANG Xing-xing, <i>et al.</i> (2367)
Construction and Application of an Evaluation System for Soil Environmental Carrying Capacity	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2373)
Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils	WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, <i>et al.</i> (2381)
Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EDTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization	ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (2390)
Toxicity of Chromium to Root Growth of Barley as Affected by Chromium Speciation and Soil Properties	FU Ping-nan, GONG Xiao-fei, LUO Li-yun, <i>et al.</i> (2398)
Effect of Fertilizer Reduction and Biochar Application on Soil Nitrogen Loss in Purple Upland	WANG Shu, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (2406)
Relationship Between the Composition of Soil Aggregates and the Distribution of Organic Carbon Under Long-Term Abandoned Restoration	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHANG Xin-yi, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Biochar Application on Soil Microbial Nutrient Limitations and Carbon Use Efficiency in Lou Soil	WANG Qiang, GENG Zeng-chao, XU Chen-yang, <i>et al.</i> (2425)
N ₂ O Emissions from Tea Plantations with Sorghum Intercropping and Application of Big Urea Pills	ZHANG Ke-bin, LIU Xin-liang, KANG Man, <i>et al.</i> (2434)
Effects of Different Forest Vegetation Types on Soil Nitrogen-Related Microbial Communities and Functions in Jinyun Mountain	WANG Ying-yang, WANG Fu-hua, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (2445)
Nitrous Oxide Emission and Denitrifying Bacterial Communities as Affected by Drip Irrigation with Saline Water in Cotton Fields	GUO Hui-nan, MA Li-juan, HUANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2455)
Effect of Organic Matter Promotion on Nitrogen-Cycling Genes and Functional Microorganisms in Acidic Red Soils	CHU Cheng, WU Zhao-yue, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i> (2468)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fungi Diversity in the Transition Zone of Moso Bamboo and Broadleaf Forest	WANG Nan, PAN Xiao-cheng, WANG Chuan-kuan, <i>et al.</i> (2476)
Differences Between DNA- and RNA-Based Bacterial Communities in Marine Sediments	LI Ming-yue, YANG Yu-hong, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (2485)
Spatial Patterns and Spatial Autocorrelations of Wetland Changes in China During 2003-2013	ZHOU Ting, MA Jiao-jiao, XU Song-jun (2496)