

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法

杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年5月

第42卷 第5期
Vol.42 No.5

目次

北京冬季 PM _{2.5} 中有机气溶胶的化学特征和来源解析	徐楠, 王甜甜, 李晓, 唐荣志, 郭松, 胡敏 (2101)
北京地区 2019 年 2~3 月供暖结束后两次污染过程特征分析	尹晓梅, 蒲维维, 王继康, 刘湘雪, 乔林 (2110)
北京 2019 年冬季一次典型霾污染特征与成因分析	廉涵阳, 杨欣, 张普, 陈义珍, 杨小阳, 赵好希, 何友江, 赵丹婷 (2121)
青岛沿海地区夏季和冬季新粒子生成特征对比	孙悦, 朱玉姣, 孟赫, 刘兵, 刘玉虹, 董灿, 姚小红, 王文兴, 薛丽坤 (2133)
太原市城乡居民采暖季室内灰尘中重金属的污染特征及其生态风险评价	黄浩, 徐子琪, 严俊霞, 赵秀阁, 王丹璐 (2143)
西安市新装修公共场所空气污染物浓度分析及健康风险评价	范洁, 樊灏, 沈振兴, 党文鹏, 郑伟, 王志华, 付毅 (2153)
超低排放典型燃烧源颗粒物及水溶性离子排放水平与特征	胡月琪, 王铮, 郭建辉, 冯亚君, 丁萌萌, 颜旭 (2159)
合肥市夏季大气颗粒物中微生物群落的高通量测序分析	姜少毅, 孙博文, 代海涛, 王润芳, 马大卫, 朱仁斌 (2169)
郑州市细颗粒物时空差异及管控措施影响	董喆, 袁明浩, 苏方成, 张剑飞, 孙佳葆, 张瑞芹 (2179)
2016~2019 年江西省臭氧污染特征与气象因子影响分析	钱悦, 许彬, 夏玲君, 陈燕玲, 邓力琛, 王欢, 张根 (2190)
天山北坡城市群气溶胶光学特性时空分布特征	张喆, 王建丽, 王瑾杰, 陈香月, 刘兴涛, 阿提干·吾斯曼 (2202)
基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法	杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺 (2213)
太湖水体 Chl-a 预测模型 ARIMA 的构建及应用优化	李娜, 李勇, 冯家成, 单雅洁, 钱佳宁 (2223)
松花湖水空间差异及富营养化空间自相关分析	丁洋, 赵进勇, 张晶, 付意成, 彭文启, 陈渠昌, 李艳艳 (2232)
会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价	朱丹尼, 邹胜章, 李军, 樊连杰, 赵一, 谢浩, 朱天龙, 潘民强, 徐利 (2240)
京杭大运河中下游段天然水化学变化特征及驱动因素	程中华, 邓义祥, 卓小可, 代丹, 于涛 (2251)
次降雨过程中不同土地利用配置对径流中氮流失的影响	罗义峰, 陈方鑫, 周豪, 龙翼, 严冬春, 谭文浩, 李丹丹, 陈晓燕 (2260)
碳氮同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋	任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁 (2268)
冰封状态下里湖冰-水中浮游细菌群落结构差异	李文宝, 杨旭, 田雅楠, 杜蕾 (2276)
城市再生水河道沉积物细菌群落空间变化分析: 以京津冀北运河为例	邱莹, 靳燕, 苏振华, 邱琰茗, 赵栋梁, 郭道宇 (2287)
太湖春夏两季反硝化与厌氧氨氧化速率的空间差异及其影响因素	赵锋, 许海, 詹旭, 朱广伟, 郭宇龙, 康丽娟, 朱梦圆 (2296)
三峡库区典型支流水库浮游动植物群落结构特征及其与环境因子的关系	陈莎, 谢青, 付梅, 江韬, 王永敏, 王定勇 (2303)
铁硫改性生物炭去除水中的磷	桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 周强, 蔡雨麒, 邓颖, 田文清, 陈永志, 马娟 (2313)
钢渣对水体中磷的去除性能及机制解析	罗晓, 张峻搏, 何磊, 杨雪晶, 吕鹏翼 (2324)
BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附	王新欣, 孟昭福, 刘欣, 王腾, 胡啸龙, 孙秀贤 (2334)
Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能	高闯闯, 刘海成, 孟无霜, 郝双玲, 薛婷婷, 陈国栋, Joseph Acquah (2343)
可见光驱动下罗丹明 B 自活化过硫酸盐降解双酚 A	张怡晨, 白雪, 石娟, 金鹏康 (2353)
铁钛共掺杂氧化铝诱导表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物	张帆, 宋阳, 胡春, 吕来 (2360)
硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制	屈敏, 王源, 陈辉霞, 王兴润, 徐红彬 (2370)
电催化-生物电化学耦合系统处理青霉素废水的机制	曲有鹏, 吕江维, 董跃, 冯玉杰, 张杰 (2378)
缺氧/好氧交替连续流的生活污水好氧颗粒污泥运行及污染物去除机制	李冬, 杨敬畏, 李悦, 李帅, 张诗睿, 王文强, 张杰 (2385)
反硝化除磷污泥聚集体内原位除磷活性及有机物浓度的影响	吕永涛, 姜晓童, 徒彦, 王旭东, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (2396)
基于臭氧旁路处理的污泥原位减量技术工艺	薛冰, 刘宾寒, 韦婷婷, 王先恺, 陈思思, 董滨 (2402)
活性炭对城市有机固废厌氧消化过程抗生素抗性基因行为特征的影响	马佳莹, 王盼亮, 汪冰寒, 苏应龙, 谢冰 (2413)
6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制	凌宇, 闫国凯, 王海燕, 董伟羊, 王欢, 常洋, 李丛宇 (2422)
中国典型农田土壤有机碳密度的空间分异及影响因素	李成, 王让会, 李兆哲, 徐扬 (2432)
不同水分条件和微生物生物量水平下水稻土有机碳矿化及其影响因子特征	刘琪, 李宇虹, 李哲, 魏晓梦, 祝贞科, 吴金水, 葛体达 (2440)
青藏高原林地土壤的氮转化特征及其影响因素分析: 以祁连山和藏东南地区为例	何芳, 张丽梅, 申聪聪, 陈金全, 刘四义 (2449)
基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价	胡梦琨, 李春艳, 李娜娜, 吉天琪, 郑登友 (2457)
长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响	夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 张文学, 蓝贤瑾, 刘秀梅, 刘佳, 刘光荣, 李祖章, 王萍 (2469)
川南山区土壤与农作物重金属特征及成因	韩伟, 王成文, 彭敏, 王乔林, 杨帆, 徐仁廷 (2480)
宁东能源化工基地核心区表层土壤中多环芳烃的空间分布特征、源解析及风险评价	杨帆, 罗红雪, 钟艳霞, 王幼奇, 白一茹 (2490)
重金属钝化剂阻控生菜 Cd 吸收的功能稳定性和适用性	庞发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 曾宪, 王晓宇, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉 (2502)
典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响	张雨婷, 田应兵, 黄道友, 张泉, 许超, 朱捍华, 朱奇宏 (2512)
油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响	蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 铁柏清, 杨宇 (2522)
土地利用变化对松花江下游湿地土壤真菌群落结构及功能的影响	徐飞, 张拓, 怀宝东, 隋文志, 杨雪 (2531)
渔业复垦塌陷地抗生素抗性基因与微生物群落	程森, 路平, 冯启言 (2541)
3 种常用除草剂对细菌抗生素耐药性的影响	李曦, 廖汉鹏, 崔鹏, 白玉丹, 刘晨, 文畅, 周顺桂 (2550)
污水再生利用微生物控制标准及其制定方法探讨	陈卓, 崔琦, 曹可凡, 陆韻, 巫寅虎, 胡洪营 (2558)
《环境科学》征订启事 (2439) 《环境科学》征稿简则 (2479) 信息 (2152, 2231, 2286)	

铁钛共掺杂氧化铝诱发表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物

张帆¹, 宋阳², 胡春^{1,3}, 吕来^{1*}

(1. 广州大学大湾区环境研究院, 珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广州 510006; 2. 广东工业大学土木与交通工程学院, 广州 510006; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 多相催化臭氧氧化技术因能有效去除水中有机污染物而受到广泛关注. 然而, 基于单一位点氧化还原的金属氧化物催化臭氧氧化过程存在速率限制步骤, 使活性受到抑制, 极大地限制了多相催化臭氧氧化技术的实际应用. 为解决这一瓶颈, 以过渡金属物种 Fe 和 Ti 对金属氧化物 γ - Al_2O_3 基底进行晶格掺杂制备出新型双反应中心催化剂 FT-A-1 DRCs. 通过 XRD、TEM 和 XPS 等技术对其形貌结构和化学组成进行了表征分析, 证明 Fe 和 Ti 对于 Al 的晶格取代, 形成表面贫富电子微区 (富电子 Fe 微中心和缺电子 Ti 微中心). FT-A-1 DRCs 被用于催化臭氧氧化过程, 对布洛芬等一系列难降解有机污染物的去除表现出优异的活性和稳定性. 利用 EPR 和电化学技术揭示了界面反应机制. 发现在催化臭氧氧化过程中, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 在富电子微中心被定向还原产生 $\cdot\text{OH}$, 而污染物可在缺电子微中心作为电子供体而被氧化, 为反应体系持续提供电子. 这一反应过程利用污染物自身的能量实现了污染物的双途径降解 ($\cdot\text{OH}$ 攻击和直接电子供体), 突破了金属氧化物催化臭氧氧化过程存在速率限制步骤.

关键词: 污染物供电子; 催化臭氧氧化; 双反应中心; 铁钛共掺杂; 表面电子转移

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)05-2360-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202009099

Fe-Ti Co-Doped Alumina-Induced Surface Dual Reaction Center for Catalytic Ozonation to Remove Pollutants from Water

ZHANG Fan¹, SONG Yang², HU Chun^{1,3}, LYU Lai^{1*}

(1. Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Institute of Environmental Research at Greater Bay, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Faculty of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Multiphase catalytic ozone oxidation technology has received wide attention for its effectiveness in removing organic pollutants from water. However, the existence of a rate-limiting step in the metal oxide-catalyzed ozonation process based on single-site redox, which inhibits the activity, greatly limits the practical application of the multiphase catalytic ozonation technology. To solve this bottleneck problem, lattice doping of metal oxide γ - Al_2O_3 substrates with transition metal species Fe and Ti was used to prepare novel dual reaction center catalysts (FT-A-1 DRCs). Characterization of their morphological structures and chemical compositions was conducted by XRD, TEM, XPS, and other techniques, and it was demonstrated that the lattice substitution of Fe and Ti for Al resulted in the formation of surface-poor electron-rich microregions (electron-rich Fe microcenters and electron-deficient Ti microcenters). The FT-A-1 DRCs were used to catalyze the odor oxidation process and exhibited excellent activity and stability for the removal of a range of non-degradable organic pollutants, such as ibuprofen. The interfacial reaction mechanism was revealed using EPR and electrochemical techniques. It was found that in the catalytic odor oxidation process, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ was directionally reduced at the electron-rich microcenters to produce $\cdot\text{OH}$, whereas the contaminants could be oxidized at the electron-deficient microcenters as electron donors to continuously supply electrons to the reaction system. This reaction process utilizes the pollutant's own energy to achieve two-way degradation of the pollutant ($\cdot\text{OH}$ attack and direct electron donor), thereby overcoming the rate-limiting step in the metal-oxide-catalyzed ozone oxidation process.

Key words: electron donation of pollutants; catalytic odor oxidation; dual reaction center; Fe-Ti co-doping; surface electron transfer

医药品、杀虫剂、护肤品、人工合成染料及各类化工原料等的广泛使用致使越来越多难生物降解的有毒有害有机污染物释放到环境中^[1]. 例如抗炎止痛药物布洛芬 (IBU)^[2,3]、内分泌干扰素双酚 A (BPA)^[4~6]、抗组胺药物苯海拉明 (DP)^[7] 和合成染料罗丹明 B (RhB)^[8,9] 等顽固性物质都在环境中被检测到. 大多数这些物质在很低浓度下就具有很高的毒性, 严重威胁生态环境和人类生命安全. 例如水

环境中检测到的 IBU 质量浓度范围常常在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平, 就已显示出生态毒性, 经过食物链很容易进入人体^[10]. 因此, 对污水进行源头性深

收稿日期: 2020-09-10; 修订日期: 2020-10-26

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51808140); 国家自然科学基金重点项目 (51838005)

作者简介: 张帆 (1995 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向臭氧催化氧化技术, E-mail: 2111804065@e.gzhu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: lyulai@gzhu.edu.cn

度处理避免这些污染物进入环境和人体十分重要。目前,大多数水厂借助基于氧化还原过程的常规水处理技术来处理这些污染物,但必须添加过量的药剂并且引入外能为体系提供必要的电子供体和受体以及克服反应速率限制的驱动能力,造成资源能源的过度消耗,限制了水处理技术的发展。据此,开发低耗高效的新型水处理技术,消除环境中的有毒有害有机污染物,具有重要的环境意义和经济价值。

近年兴起的催化臭氧化技术在水处理中表现出对于有机污染物非选择性氧化和环境友好的优势。催化剂的引入进一步促进了臭氧分子分解生成具有强氧化性能的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)等活性氧物种(ROS),可快速攻击饱和/不饱和有机物分子^[11]。尽管催化臭氧化过程中的主导活性氧物种仍存在争议,但其快捷高效地优势导致其应用越来越广泛。目前,金属氧化物和基于金属氧化物的复合材料是作为催化臭氧化的主要催化剂。例如 Fe_2O_3 ^[12]、 CuO ^[13]、 TiO_2 ^[14]、 Al_2O_3 ^[15]、 ZnO ^[16]和 MnO_2 ^[17]等都被用作催化臭氧化多相催化剂以克服单独臭氧化化的不足,提升体系氧化降解有机污染物的能力。然而,当前金属氧化物催化臭氧化存在一个难以攻克的瓶颈,即基于金属氧化物表面 Me^{n+} 和 $\text{Me}^{(n+m)+}$ 之间循环反应的速率限制步骤的存在^[18],导致多相催化体系活性常常受到抑制。这主要取决于催化剂表面微观结构的构建和反应中电子受体和供体的调控。

本团队在关于多相芬顿催化^[19~24]的研究中发现,通过在金属氧化物催化剂表面构建具有贫富电子微区的双反应中心(DRCs),可以有效调节反应体系界面电子转移过程。双反应中心各施其能,富电子微区可选择性为氧气和过氧化氢等氧化剂提供电子,使其快速还原产生 ROS。同时缺电子微区快速捕获体系中污染物及其中间产物等电子供体,并通过两个中心之间的化学键桥将电子转移到富电子微区,以维持整个体系的电子得失平衡。这一过程,实现了界面电子的定向转移,有效突破了反应的速率限制步骤,并充分利用了污染物的能量,实现了芬顿反应的低能耗高效率。本文尝试首次把双反应中心过程引入到催化臭氧化技术中,利用具有不同电负性的过渡金属物种 Fe 和 Ti 对金属氧化物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基底进行晶格掺杂取代,使催化剂表面电子非均匀分布,形成具有表面贫富电子微区的新型双反应中心催化剂 FT-A-1 DRCs。发现 FT-A-1 DRCs 在催化臭氧化过程中对医药抗生素及内分泌干扰素等难降解有机物的去除具有很好的活性和稳定性。并利用电子顺磁共振(EPR)和电化学相关技术研究和揭示

了催化剂构效关系和界面反应机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

异丙醇铝($\text{C}_6\text{H}_{21}\text{AlO}_3$)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、钛酸四丁酯(TBOT)、九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、布洛芬(ibuprofen, IBU)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)和所有化学试剂至少是分析纯,实验用水为超纯水。

1.2 催化剂制备

称取 16.8 g 异丙醇铝($\text{C}_6\text{H}_{21}\text{AlO}_3$)和 14.4 g 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$),0.4 mL 钛酸四丁酯(TBOT)和适量九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 220 mL 去离子水中,将其混合溶液在 35℃ 的水浴锅中磁力搅拌 6 h,然后使用质量分数 1 mol·L⁻¹的盐酸溶液将 pH 调至 5.5,继续搅拌 24 h 后将其在 100℃ 下烘干,将干燥后的样品收集,置于马弗炉中 600℃ 煅烧 6 h,升温速度为 5℃·min⁻¹,制得 FT-A-1 DRCs 催化剂。

1.3 催化剂表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型)和透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司 JEM-2100 型)观察催化剂的微观结构特征及构造;采用 X-射线粉末衍射仪(XRD, Philips PW3040/60 型)来观察催化剂的晶型和物相,测试过程用 Cu K α radiation ($\lambda = 0.154\,059\,8\text{ nm}$)辐射为激发源,小角扫描范围为 0.5°~10°,广角扫描范围 10°~80°;采用 X 射线光电子能谱(XPS,英国 Kratos 公司 Axis Ultra 型)对金属元素价态和表面元素组成和含量信息进行收集,将 Al K α ($h\nu = 1\,486.71\text{ eV}$)用作单色 X 射线源,功率 225 W,工作电压 15 kV,发射电流 15 mA,用 C 1s 284.80 eV 作内标;采用比表面积与孔隙度分析仪(美国 Micromeritics 公司 ASAP-2020)在氮气吸附的条件下测定比表面积和孔径,测试前样品先在 150℃ 下脱气 30 min,然后升温至 350℃,维持 180 min。吸附温度为 -196℃。比表面积用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算,孔径由 Barret-Joyner-Halenda(BJH)方法计算获得。

1.4 实验方法

将 1.5 g·L⁻¹催化剂加入到 10 mg·L⁻¹ IBU 中,磁力搅拌 10 min,建立吸附-解析平衡后通入臭氧,引发反应并计时,分别于 3、5、10、15、25、40 和 60 min 时间点取样,样品使用 20 mmol·L⁻¹的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 捕获还原,通过孔径为 0.45 μm 的微孔过滤器过滤,以便于下一步分析。

1.5 分析方法

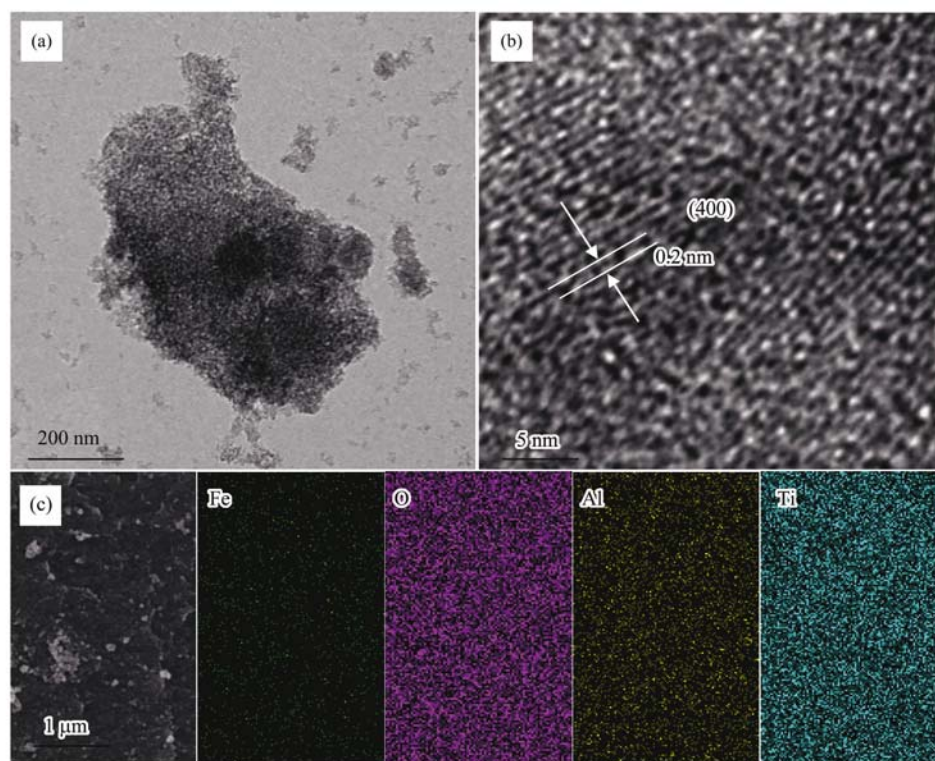
所有药品均采用高效液相色谱 (HPLC, 1260 Infinity II; Agilent) 进行分析, 色谱柱为 120 EC-C18 column (4.6×100 mm, $2.7 \mu\text{m}$). 流动相为乙腈/磷酸盐缓冲液的混合物, 柱温 40°C , 进样量 $20 \mu\text{L}$, 流量为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 紫外检测波长为 220 nm . 总有机碳分析仪 (TOC-L, 岛津 CPH CN200) 通过高温燃烧测定总有机碳浓度. 电子顺磁共振波谱仪 (EPR, 布鲁克 A300-10/12) 测定 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{HO}_2\cdot / \text{O}_2^{\cdot-}$. 通常取 $20 \mu\text{L}$ DMPO 溶于 $200 \mu\text{L}$ 水中或甲醇溶液中, 分别配制成测试 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{HO}_2\cdot / \text{O}_2^{\cdot-}$ 待用的 DMPO 溶液, 并保存在 4°C 条件下, 以防止失效. 将 0.225 g 固体催化剂加入 150 mL 水或者甲醇中, 通入臭氧, 反应时间为 1 min , 立即取 $180 \mu\text{L}$ 于已存有 $20 \mu\text{L}$ 的 DMPO 溶液中, 然后将混合液吸入毛细管内, 放入 EPR 测量管中测试. 电化学阻抗谱 (EIS) 采用三电极系统, 包括工作电极、参比电极和辅助电极. 其中工作电极是将样品材料涂在导电玻璃上制备而成,

参比电极为甘汞电极, 电解液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液.

2 结果与分析

2.1 催化剂的结构表征

FT-A-1 DRCs 通过原位蒸发诱导自组装过程制备而成, 其透射电子显微 (TEM) 形态学特征如图 1 (a) 所示, 颗粒尺寸分布在 $450 \sim 600 \text{ nm}$ 之间, 并呈现出典型的多孔特征. 高分辨透射电子显微图 [HR-TEM, 图 1 (b)] 展示出明显的晶格条纹, 其晶面间距为 0.2 nm , 归属于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (400) 晶面^[25]. 与纯净的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, 晶面间距发生微小变化, 表明 Fe 和 Ti 的掺杂影响了基底晶胞参数; 通过扫描电子显微元素映射分布 [图 1 (c)] 可以看出, Fe、O、Al、Ti 和 C 这 5 种元素在催化剂表面分布均匀, 其中金属元素比例为 $\text{Fe}:\text{Ti}:\text{Al} = 1.1:1:8.6$, 所掺入的 Fe 和 Ti 元素, 没有任何团簇现象, 表明 Fe 和 Ti 物种都均匀掺入到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶格结构中.



(a) 和 (b) 为 FT-A-1 DRCs 的 TEM 图像, (c) 为 FT-A-1 DRCs 的 SEM 元素映射分析 (Fe、O、Al 和 Ti)

图 1 FT-A-1 DRCs 的高分辨透射电子显微图和元素能谱图

Fig. 1 TEM and elemental spectrogram of FT-A-1 DRCs

图 2 (a) 展示了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 和 FT-A-1 DRCs 的小角 XRD 图样, 分别在 1.41° 、 1.39° 和 1.44° 出现明显衍射峰, 代表这 3 个样品都具有明显介孔孔道^[26]. 相对于纯净的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, FT-A-1 DRCs 的小角衍射峰发生了明显偏移, 证实 Ti 和 Fe 物种的掺杂导致晶胞参数和晶面间距的

变化, 这是金属物种晶格掺杂的证据. 在广角 XRD 中 [图 2 (b)], Al_2O_3 显示出典型的 γ 相^[27,28], Ti 和 Fe 物种的引入并未导致新的金属氧化物峰衍射峰出现, 证实 Ti 和 Fe 没有形成明显的钛氧化物和铁氧化物, 而是均匀掺入到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 骨架结构中.

图 2(c) 和图 2(d) 分别展示了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 和 FT-A-1 DRCs 的氮气吸附脱附等温线、孔径和孔容分布. 在相对压力 p/p_0 为 0.5 左右形成了闭合的 H2 型滞回环, 符合第 IV 类吸附等温线^[29], 表明他们都形成了稳定的介孔结构^[30]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 和 FT-A-1 DRCs 的孔径分别为 5.95、6.64 和 5.89 nm. $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 的孔径有所增大, 这是由于 Ti^{4+} 的离子半径比 Al^{3+} 大, 当 Ti 被掺杂到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

骨架中, 导致了孔径和孔容的增加. 表 1 可以看出 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 和 FT-A-1 DRCs 的比表面积分别为 304.93、302.29 和 336.84 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, FT-A-1 DRCs 的比表面积明显大于其他两种催化剂, 但孔径和孔容都有所减小, 这归因于 Fe 物种一部分覆盖在其表面, 一部分进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 骨架中取代 Al 物种形成 Al—O—Fe 键, 以上实验结果也与 XRD 的分析结果相符合.

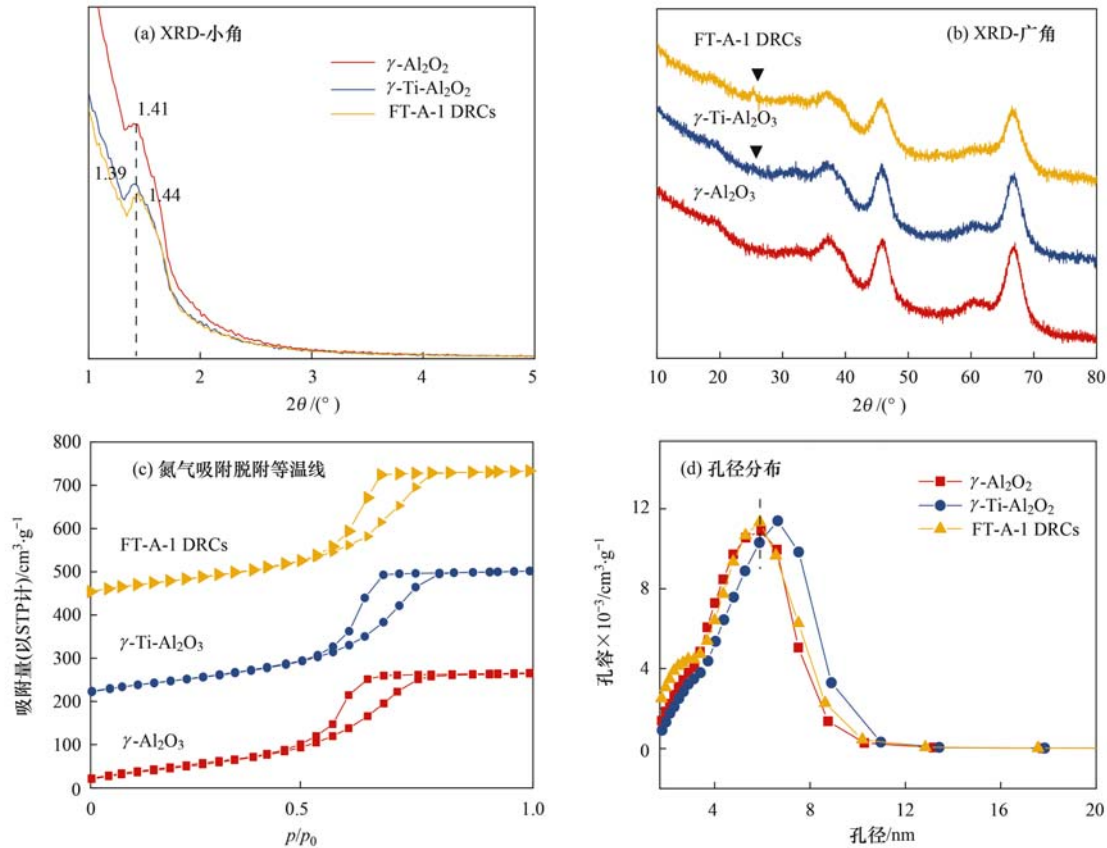


图 2 不同催化剂的 XRD、氮气吸附脱附等温线和孔径分布

Fig. 2 XRD, nitrogen adsorption desorption isotherms, and pore size distribution of different catalysts

表 1 不同催化剂的比表面、孔径和孔容
Table 1 Surface area, pore diameter, and pore volume of different catalysts

样品	比表面积 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔径/nm	孔容 / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	304.93	5.95	0.47
$\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$	302.29	6.64	0.52
FT-A-1 DRCs	336.84	5.89	0.50

FT-A-1 DRCs 的元素组成和化学状态可通过 XPS 光谱进行揭示, 如 Al 2p 在结合能为 73.8、74.5 和 75.3 eV 处有明显 3 个衍射峰[图 3(a)], 根据之前的研究成果^[31], 分别归属于 Al—O—Al、Al—O—Ti 和 Al—O—Fe 键. 根据 Ti 2p 光谱分析[图 3(b)], 在 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 轨道, 其结合能峰值分别位于 458.6 eV 和 464.3 eV, 证明催化剂表面 Ti 物种主要为 Ti^{4+} ^[32,33]. Fe 2p 光谱中的 Fe 2p_{3/2} 和

Fe 2p_{1/2} 的结合能峰值分别为 711.3 eV 和 725.1 eV [图 3(c)], 这两个峰之间的距离大于 13 eV, 证明催化剂中存在 Fe^{3+} ^[34,35], 同时在结合能为 718.8 eV 处也获得明显卫星峰, 进一步证实 FT-A-1 DRCs 中的 Fe 物种主要为 Fe^{3+} . 根据 O 1s XPS 的特征对其进行拟合分峰[图 3(d)], 结合能峰值分别位于 530.73、531.79 和 532.8 eV^[36,37]. 主峰位于 530.73 eV 处对应的 Ti—O 键是由晶格氧造成的, 在较高结合能 532.8 eV 处出现氧空位的化学吸附氧的吸收峰(Ti—OH), 吸附氧的移动性导致在结合能为 531.79 eV 处出现羟基氧的吸收峰, 使其具有比晶格氧更高的活性, 在反应中起着重要的作用. 以上结果表明表面 Fe 物种主要以 Fe^{3+} 形式存在^[38], 表面 Ti 物种主要以 Ti^{4+} 的形式存在, 并且与基底 Al_2O_3 形成了化学键联. 形成交替掺杂的—Al—O—Ti—

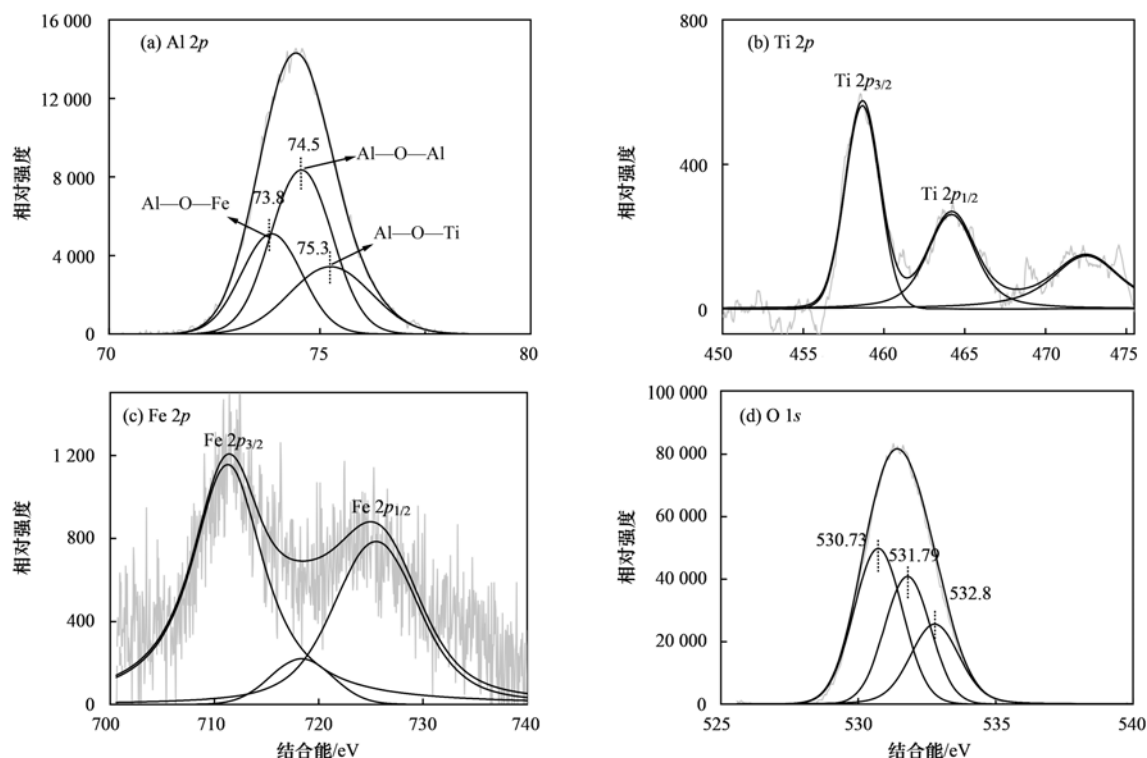


图3 FT-A-1 DRCs 的 XPS 能谱图

Fig. 3 XPS spectrogram of FT-A-1 DRCs

O—Fe—O—Al—结构. 由于 Fe 和 Ti 的电负性不同, Fe 的电负性为 1.83, Ti 的电负性为 1.54, 这两种具有明显电负性差异的过渡金属对于 Al_2O_3 的交替晶格掺杂取代必然导致催化剂表面电子非均匀分布, 在电负性更高的 Fe 处形成富电子微中心, 在较低的 Ti 处形成贫电子微中心, 从而使 Fe 与 Ti 周围产生贫富电子区域^[39], 形成双反应中心结构.

2.2 催化剂的活性评价

通过上述一系列表征实验, 证明了 FT-A-1 DRCs 表面具有表面贫富电子微区的新型双反应中心, 为了进一步探究其性能, 以 IBU 作为被降解的目标污染物, 考察 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 和 FT-A-1 DRCs 在中性条件下的催化活性, 如图 4(a) 所示, 与单纯的 O_3 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 体系对于 IBU 的降解相比, 在反应时间为 3 min 时, $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3/\text{O}_3$ 体系可去除 24% IBU, 而对于 Fe 和 Ti 共掺杂的催化剂 FT-A-1 DRCs, 相同时间内对 IBU 的催化降解效率达到 34%, 在反应 10 min 时 IBU 的去除率高达 85%, 比单独臭氧氧化的效率提高了 25%. 在污染物降解过程中, 矿化效果的区别更为明显[图 4(b)]. 反应 60 min 时, 单独臭氧氧化过程中的 IBU 几乎没有被矿化, 加入催化剂后污染物的矿化率有了显著提升. 尤其是 FT-A-1 DRCs 的加入使 TOC 去除率可以达到 74%, 比单独臭氧氧化过程的去除效率提高近 10 倍, 大大提高了污染物的矿化率. 这充分表明 Fe 和

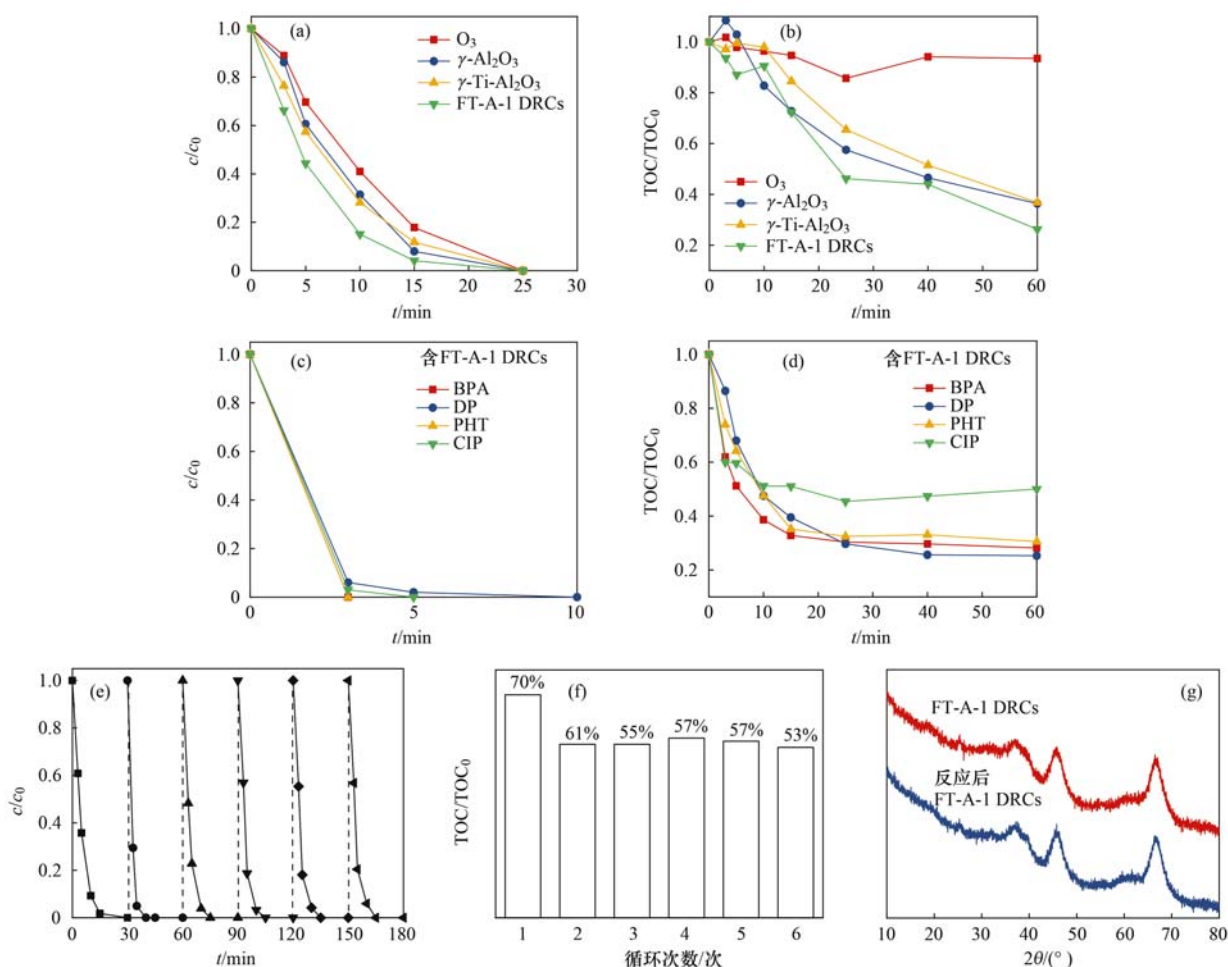
Ti 掺杂后的材料对提高 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化活性具有良好的协同作用.

为了深入研究 FT-A-1 DRCs 对不同有机污染物的适应性和催化活性, 采用 4 种难降解有机污染物包括双酚 A (BPA)、苯海拉明 (DP)、苯妥英 (PHT) 和环丙沙星 (CIP) 作为目标污染物, 在中性室温条件下评价催化剂的性能. 如图 4(c) 所示, 10 min 内, 所有污染物都被完全降解, 尤其是 BPA 和 PHT 在短短 3 min 内就被完全降解. 对应的 TOC 也有明显去除效果[图 4(d)], 反应 60 min 内, 污染物的 TOC 去除率都能达 70% 以上, 尤其是 DP 矿化效果最好, 矿化率可达到 75%. 说明 FT-A-1 DRCs 对于不同类型的污染物降解都具有较强的适应性.

图 4(e) 和图 4(f) 展示了对 FT-A-1 DRCs 稳定性的探究, 反应后的材料经过过滤、洗涤和干燥, 再采用相同的实验条件进行测试. 结果表明即便连续重复运行 6 次, FT-A-1 DRCs 对于 IBU 的降解活性也没有明显下降, 仍然能在 30 min 以内将 IBU 完全降解, 甚至从第 2 次开始降解效率还有所提高, 在 20 min 内将 IBU 降解完全, TOC 的去除率也能维持在 55% 以上, 且保持稳定. 这是由于在催化剂合成过程中表面吸附部分游离的金属离子, 在第 1 次反应过程中未贡献活性甚至影响活性, 经过第 1 次反应后游离的金属离子被去除, 只有固相催化剂起作用, 使催化活性有所提升. 并且通过广角 XRD[图 4

(g)]可以看出,催化剂反应前后的结构未发生明显变化. 以上结果表明 FT-A-1 DRCs 具有良好的重复

稳定性及很好的催化活性,证明该材料是一种在催化臭氧氧化技术中有应用前景的催化剂.



(a)和(b)为不同催化剂对 IBU 降解和 TOC 去除; (c)和(d)为不同体系下 5 种污染物的降解情况;

(e)和(f)为 FT-A-1 DRCs 循环降解 6 次 IBU 效果;

(g)为 FT-A-1 DRCs 反应前后的广角 XRD

图 4 不同催化剂催化性能对比、FT-A-1 DRCs 对不同污染物的降解情况及其重复利用性能

Fig. 4 Comparison of the catalytic performance of different catalysts, degradation of FT-A-1 DRCs on different pollutants and their reuse performance

2.3 不同条件因素对催化剂效能的影响

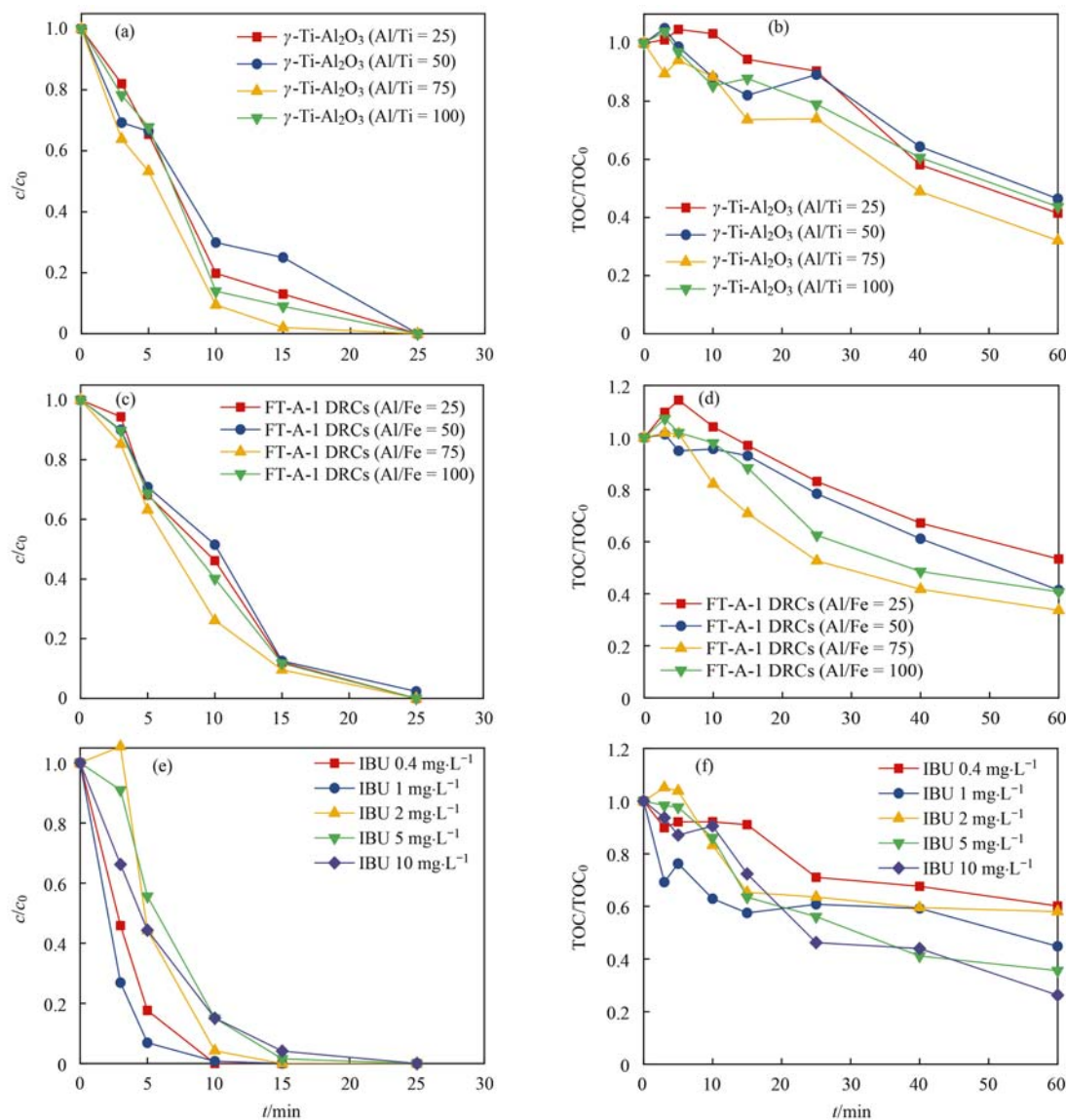
图 5(a)~5(d)为不同比例 Ti 和 Fe 掺杂量的催化剂对催化臭氧氧化 IBU 的影响,可以看出加入催化剂的催化效果明显,尤其在 Al/Ti 为 75 时,γ-Ti-Al₂O₃ 表现出最佳活性,反应 15 min 时降解效率已经达到 99%,分别比 Al/Ti 为 25、50 和 100 的效率提高 17%、30% 和 5%,因此选择在 Ti 掺杂量最优的基础上掺杂 Fe,实验表明在 Al/Fe 为 75 时,催化效能也达到最佳,在反应 10 min 时降解效率就达到了 78%,TOC 的去除率比 Al/Fe 为 25 的提高了 13%,以上数据可以得出 Al/Ti 为 75,Al/Fe 为 75 时的催化性能最佳.

图 5(e)和图 5(f)展示了不同质量浓度的 IBU 对 FT-A-1 DRCs 催化效能的影响,分别采用 0.4、1、2、5 和 10 mg·L⁻¹ 的 IBU 进行催化臭氧氧化实验,

不同质量浓度的 IBU 均在 25 min 内被完全降解,尤其是 1 mg·L⁻¹ 的 IBU 只在 10 min 内就被完全去除,污染物的质量浓度即便扩大 10 倍,也可以在 25 min 内被完全降解,此时 TOC 的去除率最大可达 74%. 由此可以看出 FT-A-1 DRCs 对于不同质量浓度的污染物具有很好地适应性和催化去除效果.

2.4 催化剂反应机制

为了确定污染物在降解和矿化的过程中可能产生的活性组分,揭示 FT-A-1 DRCs 反应活性中心与溶液组成物质(臭氧、水和污染物)之间的界面电子转移过程,本研究通过对催化臭氧氧化过程中产生的自由基进行了 EPR 分析,采用 DMPO 作为自旋捕获剂,测量自旋加合物 DMPO-·OH 和 DMPO-HO₂·/O₂⁻·来检测·OH 和 HO₂·/O₂⁻·. 在不含污染物的臭氧氧化过程中,可以明显地看到 DMPO-HO₂·/O₂⁻·



(a)和(b)为Ti元素的掺杂量;(c)和(d)为Fe元素的掺杂量;(e)和(f)为不同质量浓度的IBU

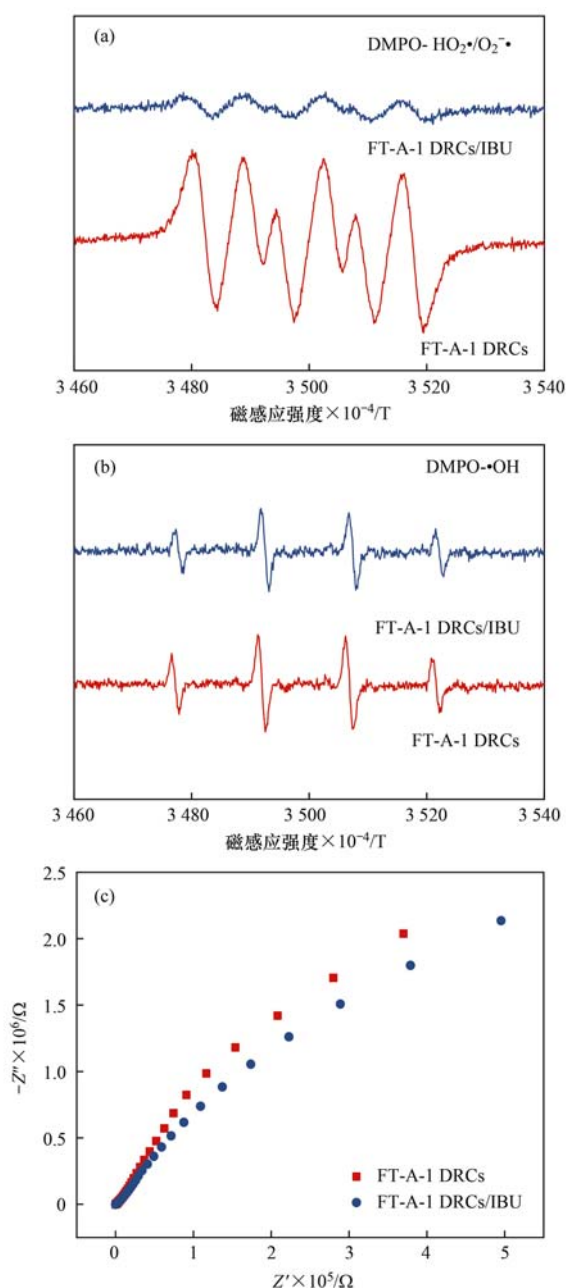
图5 不同因素对FT-A-1 DRCs催化臭氧氧化IBU活性的影响

Fig. 5 Effects of different factors on the catalytic activity of FT-A-1 DRCs

信号的6个特征峰[图6(a)],证明臭氧与水中 OH^- (O_3/OH^-) 在缺电子Ti微中心发生相互作用并可快速转化生成 $\text{HO}_2\cdot$ / $\text{O}_2^-\cdot$, 缺电子微中心从 O_3/OH^- 夺取的电子将通过Ti—O—Fe键桥转移至富电子Fe微中心. 因此,在FT-A-1 DRCs的悬浮液中也连续观察到了相对强度为1:2:2:1的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的信号峰[图6(b)],表明富电子Fe微中心的电子被体系中的 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 快速捕获,进而生成 $\cdot\text{OH}$. 这一现象证明,双反应中心的形成驱动了 O_3/OH^- 和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化还原过程,并实现了电子的定向转移: $\text{O}_3/\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ti中心} \longrightarrow \text{Fe中心} \longrightarrow \text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$.

加入污染物IBU后,观察到催化臭氧氧化体系中的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{HO}_2\cdot$ / $\text{O}_2^-\cdot$ 信号强度发生了变化,尤其 $\text{HO}_2\cdot$ / $\text{O}_2^-\cdot$ 信号强度减小到仅是未加污染物时的

1/6[图6(a)],表明当IBU和催化剂表面结合时, O_3/OH^- 被氧化为 $\text{HO}_2\cdot$ / $\text{O}_2^-\cdot$ 这一过程就会受到明显抑制,而 $\cdot\text{OH}$ 的生成并没有受到明显影响[图6(b)]. 以上现象证明,含有苯环、大 π 键和羧基基团的富电子污染物IBU很容易吸附络合在缺电子Ti位点上,替换了 O_3/OH^- 的作用并主动充当了反应体系的电子供体,这一过程显著抑制了臭氧被分解为 $\text{HO}_2\cdot$ / $\text{O}_2^-\cdot$,提高了臭氧的有效利用率,节省了臭氧消耗. $\cdot\text{OH}$ 的生成并没有明显减少,证实了污染物的确可以快速为体系提供电子,维持了富电子微区电子的供应,使 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 被持续还原为 $\cdot\text{OH}$. 通过EIS也可以看出[图6(c)],加入污染物后,催化体系电子传递加快,从污染物得到的电子更容易从缺电子微中心传到富电子微中心,突破了反应速率限制步骤,从而加速整个反应过程.



(a) DMPO- $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$; (b) DMPO- $\cdot\text{OH}$;
(c) NaCl 溶液中测得不同条件下 FT-A-1 DRCs 的 EIS 图谱
图 6 不同体系下活性物质的捕获和 EIS 图谱

Fig. 6 Capture and EIS mapping of active substances in different systems

通过以上现象和分析,可得出 FT-A-1 DRCs/ O_3 体系的界面电子转移机制. 在未加污染物时, O_3 分别在金属 Fe 和 Ti 位点被快速活化为自由基[图 7 (a)]. 加入污染物后[图 7(b)], 污染物与缺电子 Ti 微中心结合取代 O_3/OH^- 作为电子供体,加速了电子向富电子微中心转移速率,提高臭氧利用率,使 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 在富电子 Fe 微中心被定向还原生成更多的 $\cdot\text{OH}$. 整个反应过程实现了污染物的双途径降解: 一是污染物与缺电 Ti 中心结合充当电子供体而被氧化降解,二是被富电子微中心产生的 $\cdot\text{OH}$ 攻击而

发生降解. 这两种路径协同作用,使污染物被快速降解.

以上结果表明,利用晶格掺杂取代构建表面双反应中心,可以成功实现高效的催化臭氧氧化过程. 污染物在 FT-A-1 DRCs/ O_3 体系的供电子效应有效突破了催化臭氧氧化技术中涉及的反应速率限制步骤,显著加快界面电子转移速率,提升了对污染物的降解活性,这为金属氧化物催化体系的研究和多相催化臭氧氧化技术的开发用于水中污染物降解提供了一个全新的视野.

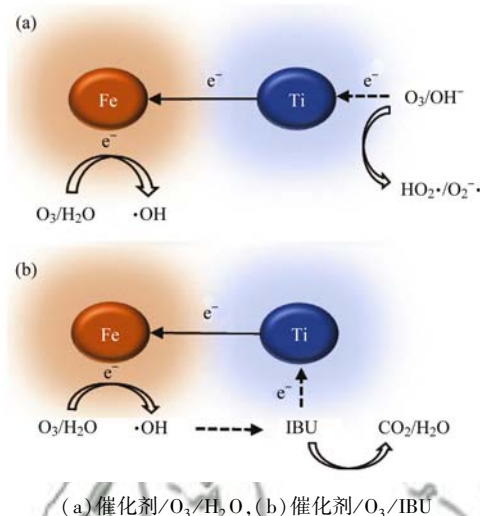


图 7 FT-A-1 DRCs 在不同条件下臭氧氧化反应过程示意

Fig. 7 Schematic representation of the ozone oxidation reaction of FT-A-1 DRCs under different conditions

3 结论

(1) 采用高温煅烧法成功制备出以金属氧化物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为基底的铁钛共掺杂的新型双反应中心催化剂 FT-A-1 DRCs. XRD、TEM 和 BET 等表征结果说明过渡金属物种 Fe 和 Ti 的成功掺杂,形成交替掺杂的 $\text{—Al—O—Ti—O—Fe—O—Al—}$ 结构.

(2) 探究了不同类型污染物、不同掺杂量和不同污染物浓度对 FT-A-1 DRCs 催化臭氧氧化活性的影响. 结果表明 FT-A-1 DRCs 对 IBU、BPA 和 DP 等污染物均具有良好的催化臭氧氧化活性,并确定 Al/Ti 和 Al/Fe 均为 75 时 FT-A-1 DRCs 表现出最佳催化活性.

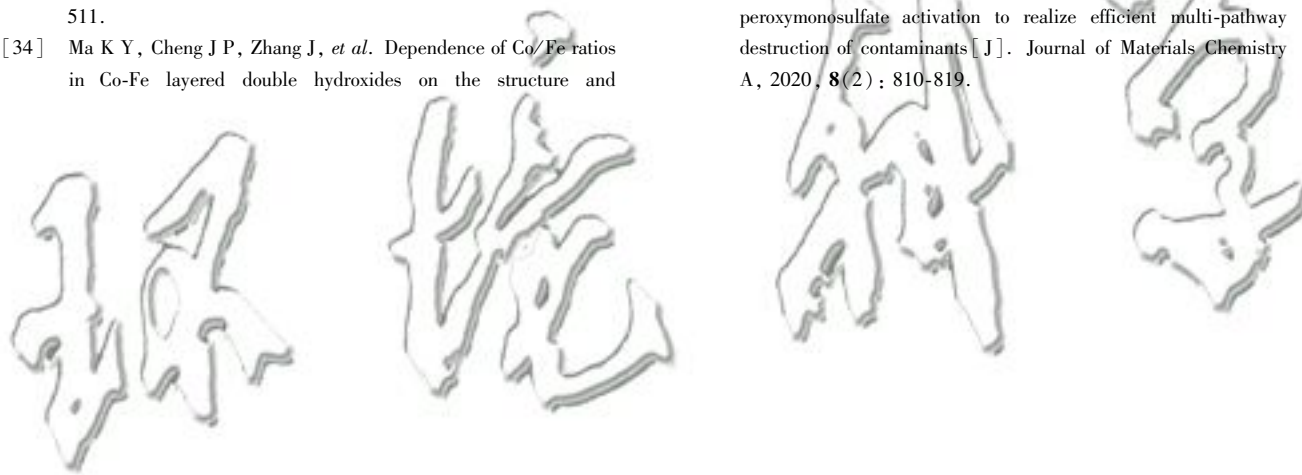
(3) 该催化剂表面成功构建具有贫富电子微区(富电子 Fe 微中心和缺电子 Ti 微中心)的双反应中心(DRCs),使污染物既作为电子供体被氧化,同时又被富电子微中心产生的自由基攻击,利用污染物自身的能量实现了污染物的双途径降解,突破了金属氧化物催化臭氧氧化过程存在速率限制步骤.

参考文献:

[1] Shen T D, Zhang X F, Lin K Y A, et al. Solid base Mg-doped

- ZnO for heterogeneous catalytic ozonation of isoniazid: performance and mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **703**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134983.
- [2] Quero-Pastor M J, Garrido-Perez M C, Acevedo A, *et al.* Ozonation of ibuprofen: a degradation and toxicity study [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **466-467**: 957-964.
- [3] Saeid S, Tolvanen P, Kumar N, *et al.* Advanced oxidation process for the removal of ibuprofen from aqueous solution: a non-catalytic and catalytic ozonation study in a semi-batch reactor [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **230**: 77-90.
- [4] 王雪姣, 高乃云, 孙晓峰, 等. 次氯酸钠氧化消除水中 BPA 的影响因素和动力学 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(11): 2544-2549.
- Wang X J, Gao N Y, Sun X F, *et al.* Influencing factors and kinetics of oxidation of bisphenol A in water with sodium hypochlorite [J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(11): 2544-2549.
- [5] Zhang H, He Y L, Lai L D, *et al.* Catalytic ozonation of bisphenol A in aqueous solution by Fe₃O₄-MnO₂ magnetic composites: performance, transformation pathways and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **245**, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116449.
- [6] 马萌, 许路, 金鑫, 等. 太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(3): 1451-1460.
- Ma M, Xu L, Jin X, *et al.* Degradation of dye rhodamine B by solar thermal activated persulfate [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1451-1460.
- [7] Pastrana-Martínez L M, Pereira N, Lima R, *et al.* Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **261**: 45-52.
- [8] Bai C P, Xiong X F, Gong W Q, *et al.* Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process [J]. *Desalination*, 2011, **278**(1-3): 84-90.
- [9] 余雨清, 陈翔宇, 蔡权华, 等. Fe-cyclam/H₂O₂ 体系催化降解罗丹明 B 机制 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2746-2753.
- Yu Y Q, Chen X Y, Cai Q H, *et al.* Mechanisms of Fe-cyclam/H₂O₂ system catalyzing the degradation of rhodamine B [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2746-2753.
- [10] Xu J, Li Y, Qian M Q, *et al.* Amino-functionalized synthesis of MnO₂-NH₂-GO for catalytic ozonation of cephalexin [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **256**, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117797.
- [11] Wang Y X, Xie Y B, Sun H Q, *et al.* Efficient catalytic ozonation over reduced graphene oxide for *p*-Hydroxybenzoic acid (PHBA) destruction: active site and mechanism [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(15): 9710-9720.
- [12] Wu J F, Su T M, Jiang Y X, *et al.* *In situ* DRIFTS study of O₃ adsorption on CaO, γ -Al₂O₃, CuO, α -Fe₂O₃ and ZnO at room temperature for the catalytic ozonation of cinnamaldehyde [J]. *Applied Surface Science*, 2017, **412**: 290-305.
- [13] Turkay O, Inan H, Dimoglo A. Experimental and theoretical investigations of CuO-catalyzed ozonation of humic acid [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, **134**: 110-116.
- [14] Márquez G, Rodríguez E M, Maldonado M I, *et al.* Integration of ozone and solar TiO₂-photocatalytic oxidation for the degradation of selected pharmaceutical compounds in water and wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, **136**: 18-26.
- [15] Sani O N, Fezabady A A N, Yazdani M, *et al.* Catalytic ozonation of ciprofloxacin using γ -Al₂O₃ nanoparticles in synthetic and real wastewaters [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, **32**, doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100894.
- [16] Cho J M, Kwak S W, Aqoma H, *et al.* Effects of ultraviolet-ozone treatment on organic-stabilized ZnO nanoparticle-based electron transporting layers in inverted polymer solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2014, **15**(9): 1942-1950.
- [17] Gopi T, Swetha G, Chandra Shekar S, *et al.* Catalytic decomposition of ozone on nanostructured potassium and proton containing δ -MnO₂ catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2017, **92**: 51-55.
- [18] Zhang Y T, Li Q W, Long Y J, *et al.* Catalytic ozonation benefit from the enhancement of electron transfer by the coupling of g-C₃N₄ and LaCoO₃: discussion on catalyst fabrication and electron transfer pathway [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **254**: 569-579.
- [19] Lyu L, Yu G F, Zhang L L, *et al.* 4-phenoxyphenol-functionalized reduced graphene oxide nanosheets: a metal-free fenton-like catalyst for pollutant destruction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(2): 747-756.
- [20] Lyu L, Yan D B, Yu G F, *et al.* Efficient destruction of pollutants in water by a dual-reaction-center fenton-like process over carbon nitride compounds-complexed Cu(II)-CuAlO₂ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(7): 4294-4304.
- [21] Zhan S H, Zhang H X, Mi X Y, *et al.* Efficient fenton-like process for pollutant removal in electron-rich/poor reaction sites induced by surface oxygen vacancy over cobalt-zinc oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(13): 8333-8343.
- [22] Lyu L, Han M E, Cao W R, *et al.* Efficient fenton-like process for organic pollutant degradation on Cu-doped mesoporous polyimide nanocomposites [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, **6**(3): 798-808.
- [23] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理 [J]. *化学进展*, 2017, **29**(9): 981-999.
- Lyu L, Hu C. Heterogeneous fenton catalytic water treatment technology and mechanism [J]. *Progress in Chemistry*, 2017, **29**(9): 981-999.
- [24] Lu C, Deng K L, Hu C, *et al.* Dual-reaction-center catalytic process continues fenton's story [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, **14**(5), doi: 10.1007/s11783-020-1261-x.
- [25] 季洪海, 苗升, 马波, 等. γ -氧化铝表面性质与晶面特性关系研究 [J]. *精细石油化工*, 2014, **31**(5): 38-43.
- Ji H H, Miao S, Ma B, *et al.* Study on relationship between surface properties and crystal characteristics of γ -alumina [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2014, **31**(5): 38-43.
- [26] Allemann H, Delouane B, Paillard H, *et al.* Comparative efficiency of three systems (O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/TiO₂) for the oxidation of natural organic matter in water [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1993, **15**(5): 419-432.
- [27] Zamani M, Moradi Delfani A, Jabbari M. Scavenging performance and antioxidant activity of γ -alumina nanoparticles towards DPPH free radical: spectroscopic and DFT-D studies [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, **201**: 288-299.
- [28] Li Y, Wu L C, Wang Y, *et al.* γ -Al₂O₃ doped with cerium to enhance electron transfer in catalytic ozonation of phenol [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, **36**, doi: 10.1016/

- j. jwpe. 2020. 101313.
- [29] Pan K M, Wang F H, Wei S Z, *et al.* Low-temperature solution synthesis and characterization of enhanced titanium dioxide photocatalyst on tailored mesoporous γ - Al_2O_3 support [J]. *Composites Communications*, 2020, **19**: 82-89.
- [30] Bang Y J, Park S, Han S J, *et al.* Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni/ Al_2O_3 catalyst prepared by an EDTA-assisted impregnation method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**: 179-188.
- [31] Bing J S, Hu C, Zhang L L. Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ -Ti- Al_2O_3 suspension with ozone[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **202**: 118-126.
- [32] Wang W, Zhang J, Chen T Y, *et al.* Preparation of TiO_2 -modified biochar and its characteristics of photo-catalysis degradation for Enrofloxacin [J]. *Scientific Reports*, 2020, **10** (1), doi: 10.1038/s41598-020-62791-5.
- [33] Li J L, Chen W Z, Yu H L, *et al.* Contact potential barriers and characterization of Ag-doped composite TiO_2 nanotubes [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, **75**(4): 505-511.
- [34] Ma K Y, Cheng J P, Zhang J, *et al.* Dependence of Co/Fe ratios in Co-Fe layered double hydroxides on the structure and capacitive properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, **198**: 231-240.
- [35] Yu D Y, Wu M H, Hu Q, *et al.* Iron-based metal-organic frameworks as novel platforms for catalytic ozonation of organic pollutant; efficiency and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **367**: 456-464.
- [36] Bing J S, Hu C, Nie Y L, *et al.* Mechanism of catalytic ozonation in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ @ SBA-15 aqueous suspension for destruction of ibuprofen [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(3): 1690-1697.
- [37] Liu Z J, Liu Z M, Ji S, *et al.* Low cost Ti-Si intermetallic compound membrane with nano-pores synthesized by in-situ reactive sintering process[J]. *Scientific Reports*, 2020, **10**(1), doi: 10.1038/s41598-020-73869-5.
- [38] 张少朋, 陈瑀, 白淑琴, 等. 氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明 B[J]. *环境科学*, 2019, **40**(11): 5009-5014.
Zhang S P, Chen Y, Bai S Q, *et al.* Catalytic degradation of rhodamine B by FeOCl activated hydrogen peroxide [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 5009-5014.
- [39] Cao W R, Lyu L, Deng K L, *et al.* L-Ascorbic acid oxygen-induced micro-electronic fields over metal-free polyimide for peroxymonosulfate activation to realize efficient multi-pathway destruction of contaminants [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(2): 810-819.



CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Atmospheric PM _{2.5} in Winter in Beijing	XU Nan, WANG Tian-tian, LI Xiao, <i>et al.</i> (2101)
Characteristics of Two Pollution Episodes Before and After City Heating in Beijing from February to March of 2019	YIN Xiao-mei, PU Wei-wei, WANG Ji-kang, <i>et al.</i> (2110)
Analysis of Characteristics and Causes of a Typical Haze Pollution in Beijing in the Winter of 2019	LIAN Han-yang, YANG Xin, ZHANG Pu, <i>et al.</i> (2121)
New Particle Formation Events in Summer and Winter in the Coastal Atmosphere in Qingdao, China	SUN Yue, ZHU Yu-jiao, MENG He, <i>et al.</i> (2133)
Characteristics of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Evaluation of Indoor Dust from Urban and Rural Areas in Taiyuan City During the Heating Season	HUANG Hao, XU Zi-qi, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (2143)
Concentration Analysis and Health Risk Assessment of Air Pollutants in Newly Decorated Public Places in Xi'an	FAN Jie, FAN Hao, SHEN Zhen-xing, <i>et al.</i> (2153)
Emission Concentration and Characteristics of Particulate Matter and Water-Soluble Ions in Exhaust Gas of Typical Combustion Sources with Ultra-Low Emission	HU Yue-qi, WANG Zheng, GUO Jian-hui, <i>et al.</i> (2159)
High-Throughput Sequencing Analysis of Microbial Communities in Summertime Atmospheric Particulate Matter in Hefei City	JIANG Shao-yi, SUN Bo-wen, DAI Hai-tao, <i>et al.</i> (2169)
Spatiotemporal Variations in Fine Particulate Matter and the Impact of Air Quality Control in Zhengzhou	DONG Zhe, YUAN Ming-hao, SU Fang-cheng, <i>et al.</i> (2179)
Characteristics of Ozone Pollution and Relationships with Meteorological Factors in Jiangxi Province	QIAN Yue, XU Bin, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (2190)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Aerosol Optical Properties in Urban Agglomerations on the North Slope of the Tianshan Mountains	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie, <i>et al.</i> (2202)
Comprehensive Classification Method of Urban Water by Remote Sensing Based on High-Resolution Images	YANG Zi-qian, LIU Huai-qing, LÜ Heng, <i>et al.</i> (2213)
Construction and Application Optimization of the Chl-a Forecast Model ARIMA for Lake Taihu	LI Na, LI Yong, FENG Jia-cheng, <i>et al.</i> (2223)
Spatial Differences in Water Quality and Spatial Autocorrelation Analysis of Eutrophication in Songhua Lake	DING Yang, ZHAO Jin-yong, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2232)
Pollution and Irrigation Applicability of Surface Water from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	ZHU Dan-ni, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (2240)
Changes in Water Chemistry and Driving Factors in the Middle and Lower Reaches of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	CHENG Zhong-hua, DENG Yi-xiang, ZHUO Xiao-ke, <i>et al.</i> (2251)
Effects of Different Land Use Practices on Nitrogen Loss from Runoff During Rainfall Events	LUO Yi-feng, CHEN Fang-xin, ZHOU Hao, <i>et al.</i> (2260)
Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LIANG Jia-peng, <i>et al.</i> (2268)
Changes in the Bacterioplankton Community Between "Ice" and "Water" in the Frozen Dali Lake	LI Wen-bao, YANG Xu, TIAN Ya-nan, <i>et al.</i> (2276)
Analysis of the Spatial Changes in Bacterial Communities in Urban Reclaimed Water Channel Sediments; A Case Study of the North Canal River	QIU Ying, JIN Yan, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (2287)
Spatial Differences and Influencing Factors of Denitrification and ANAMMOX Rates in Spring and Summer in Lake Taihu	ZHAO Feng, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2296)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Typical Tributary Reservoir in the Three Gorges Reservoir Region	CHEN Sha, XIE Qing, FU Mei, <i>et al.</i> (2303)
Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water	SANG Qian-qian, WANG Fang-jun, ZHAO Yuan-tian, <i>et al.</i> (2313)
Analysis of the Performance and Mechanism of Phosphorus Removal in Water by Steel Slag	LUO Xiao, ZHANG Jun-bo, HE Lei, <i>et al.</i> (2324)
Adsorption of BS-18 Amphoterically Modified Bentonite to Tetracycline and Norfloxacin Combined Pollutants	WANG Xin-xin, MENG Zhao-fu, LIU Xin, <i>et al.</i> (2334)
Preparation of Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ Composite Photocatalysts and Their Visible Light Photocatalytic Performance	GAO Chuang-chuang, LIU Hai-cheng, MENG Wu-shuang, <i>et al.</i> (2343)
Activation of Permonosulfate by Rhodamine B for BPA Degradation Under Visible Light Irradiation	ZHANG Yi-chen, BAI Xue, SHI Juan, <i>et al.</i> (2353)
Fe-Ti Co-Doped Alumina-Induced Surface Dual Reaction Center for Catalytic Ozonation to Remove Pollutants from Water	ZHANG Fan, SONG Yang, HU Chun, <i>et al.</i> (2360)
Preparation of Sulfidated Copper-Iron Bimetallic Compositied Material and Its Mechanism for Chromium Removal	QU Min, WANG Yuan, CHEN Hui-xia, <i>et al.</i> (2370)
Mechanisms of Penicillin Wastewater Treatment by Coupled Electrocatalytic and Bioelectrochemical Systems	QU You-peng, LÜ Jiang-wei, DONG Yue, <i>et al.</i> (2378)
Aerobic Granular Sludge Operation and Nutrient Removal Mechanism from Domestic Sewage in an Anaerobic/Aerobic Alternating Continuous Flow System	LI Dong, YANG Jing-wei, LI Yue, <i>et al.</i> (2385)
In-situ Phosphorus Removal Activity and Impact of the Organic Matter Concentration on Denitrifying Phosphorus Removal in Sludge Aggregates	LÜ Yong-tao, JIANG Xiao-tong, TU Yan, <i>et al.</i> (2396)
In-situ Sludge Reduction Technology Based on Ozonation	XUE Bing, LIU Bin-han, WEI Ting-ting, <i>et al.</i> (2402)
Effects of Activated Carbon on the Fate of Antibiotic Resistance Genes During Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste	MA Jia-ying, WANG Pan-liang, WANG Bing-han, <i>et al.</i> (2413)
Release Mechanisms of Carbon Source and Dissolved Organic Matter of Six Agricultural Wastes in the Initial Stage	LING Yu, YAN Guo-kai, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2422)
Spatial Differentiation of Soil Organic Carbon Density and Influencing Factors in Typical Croplands of China	LI Cheng, WANG Rang-hui, LI Zhao-zhe, <i>et al.</i> (2432)
Characteristics of Paddy Soil Organic Carbon Mineralization and Influencing Factors Under Different Water Conditions and Microbial Biomass Levels	LIU Qi, LI Yu-hong, LI Zhe, <i>et al.</i> (2440)
Analysis of Nitrogen Transformation Characteristics and Influencing Factors of Forestland Soil in the Qinghai-Tibet Plateau; A Case Study of the Qilian Mountains and Southeast Tibet	HE Fang, ZHANG Li-mei, SHEN Cong-cong, <i>et al.</i> (2449)
Using the Matter-Element Extension Model to Assess Heavy Metal Pollution in Topsoil in Parks in the Main District Park of Lanzhou City	HU Meng-jun, LI Chun-yan, LI Na-na, <i>et al.</i> (2457)
Effects of Long-Term Application of Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Heavy Metals and Their Availability in Reddish Paddy Soil	XIA Wen-jian, ZHANG Li-fang, LIU Zeng-bing, <i>et al.</i> (2469)
Characteristics and Origins of Heavy Metals in Soil and Crops in Mountain Area of Southern Sichuan	HAN Wei, WANG Cheng-wen, PNEG Min, <i>et al.</i> (2480)
Spatial Distribution Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Topsoil PAHs in the Core Area of the Ningdong Energy and Chemical Industry Base	YANG Fan, LUO Hong-xue, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (2490)
Functional Stability and Applicability of Heavy Metal Passivators in Reducing Cd Uptake by Lettuce	PANG Fa-hu, WU Xue-jiao, KONG Xue-fei, <i>et al.</i> (2502)
Effects of Water Management on Cadmium Accumulation by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Growing in Typical Paddy Soil	ZHANG Yu-ting, TIAN Ying-bing, HUANG Dao-you, <i>et al.</i> (2512)
Adsorption Properties of Oiltea Camellia Shell-Modified Biochar and Effects of Coupled Waterlogging on Soil Cd Morphology	CAI Tong, DU Hui-hui, LIU Xiao-li, <i>et al.</i> (2522)
Effects of Land Use Changes on Soil Fungal Community Structure and Function in the Riparian Wetland Along the Downstream of the Songhua River	XU Fei, ZHANG Tuo, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (2531)
Distribution of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in a Fishery Reclamation Mining Subsidence Area	CHENG Sen, LU Ping, FENG Qi-yan (2541)
Effects of Three Commonly Used Herbicides on Bacterial Antibiotic Resistance	LI Xi, LIAO Han-peng, CUI Peng, <i>et al.</i> (2550)
Discussion of Microbial Control Standards of Water Reclamation and Formulation Methods	CHEN Zhuo, CUI Qi, CAO Ke-fan, <i>et al.</i> (2558)