

梁 卉,晏彩霞,张 悦,等.可见光/脞酸协同 Fe³⁺活化高碘酸盐降解磺胺嘧啶 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2827-2838.

Liang Hui, Yan Cai-xia, Zhang Yue, et al. Promoted degradation of sulfadiazine in Fe³⁺/periodate system with the assistant of visible light coupled with 3,4,5-trihydroxybenzoic acid [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2827-2838.

可见光/脞酸协同 Fe³⁺活化高碘酸盐降解磺胺嘧啶

梁 卉,晏彩霞,张 悦,陈雅冰,丁明军,王 鹏,聂明华* (江西师范大学地理与环境学院,鄱阳湖湿地与流域研究教育部重点实验室,流域生态智能监测与综合治理江西省重点实验室,江西 南昌 330022)

摘要: 针对目前 Fe²⁺/高碘酸盐(PI)体系难以持续有效,且仅适用于酸性条件的缺陷,开发了可见光(VL)和脞酸(TA)协同 Fe³⁺活化 PI 体系.结果表明,VL 联合 TA 可加速 Fe³⁺/Fe²⁺之间的循环,显著增强活化 PI 的性能.VL/TA/Fe³⁺/PI 体系在 30min 内可实现磺胺嘧啶(SD)的完全降解,且在中性和酸性条件下效果更优.水中常见阴离子如 Cl⁻、NO₃⁻和 SO₄²⁻对体系降解 SD 影响较小,但 HCO₃⁻的存在显著抑制了 SD 的去除,而腐殖酸(HA)则表现出促进作用.通过淬灭实验及电子顺磁共振分析,发现羟基自由基(HO•)和单线态氧(¹O₂)是体系中降解 SD 的主要活性物种.基于质谱分析鉴定出的 6 种降解中间产物,提出了 SD 三种可能降解路径.以萝卜作为毒性评估模式植物,表明 SD 污染水体经体系修复后的毒性显著降低.同时,体系在不同实际水体中均表现出优异的处理效能.此外,体系对天然水体中普遍存在的多种典型新污染物都具有良好的降解效果,展示出广阔的应用前景.

关键词: 可见光; Fe³⁺; 脞酸; 高碘酸盐; 磺胺嘧啶

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)05-2827-12

Promoted degradation of sulfadiazine in Fe³⁺/periodate system with the assistant of visible light coupled with 3,4,5-trihydroxybenzoic acid. LIANG Hui, YAN Cai-xia, ZHANG Yue, CHEN Ya-bing, DING Ming-jun, WANG Peng, NIE Ming-hua* (Key Laboratory of Poyang Lake Wetland and Watershed Research, Ministry of Education, Jiangxi Provincial Key Laboratory of Ecological Intelligent Monitoring and Comprehensive Treatment of Watershed, School of Geography and Environment, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2827~2838

Abstract: In response to the current limitations of the Fe²⁺/periodate (PI) system, which is difficult to sustain effective performance and is merely applicable under acidic conditions, a system of visible light (VL) and 3,4,5-Trihydroxybenzoic acid (TA) cooperating with Fe³⁺ for activating PI was constructed. The results indicate that the combination of VL and TA can accelerate the redox cycling between Fe³⁺/Fe²⁺, significantly enhancing the performance of activating PI. The VL/TA/Fe³⁺/PI system can achieve the complete degradation of sulfadiazine (SD) within 30min, with better efficacy under neutral and acidic conditions. Anions such as Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻ have minimal effects on SD removal, whereas the existence of HCO₃⁻ significantly inhibits SD elimination. At the same time, humic acid (HA) exhibits a promoting effect. Quenching tests and electron paramagnetic resonance (EPR) analysis confirmed that hydroxyl radicals (HO•) and singlet oxygen (¹O₂) were the primary reactive species responsible for SD removal. Based on mass spectrometry analysis, 6 degradation intermediates were verified, and 3 possible degradation pathways for SD were proposed. Using radish as a model organism for phytotoxicity assessment, it was demonstrated that the toxicity of SD-contaminated water was significantly reduced after treatment. Simultaneously, the system exhibited excellent treatment efficiency in various real water matrices. Furthermore, this system exhibits favourable degradation performance for multiple typical emerging contaminants prevalently existing in natural water bodies, indicating broad application prospects.

Key words: visible light; Fe³⁺; 3,4,5-Trihydroxybenzoic acid; periodate; sulfadiazine

磺胺类抗生素(SAs)是应用最广、用量最大的医药品之一^[1],被广泛用于人类和动物的疾病治疗.作为一种典型 SA,磺胺嘧啶(SD)常用于治疗流行性脑膜炎、肠道感染等,同时也用于畜禽养殖^[2].然而,摄入的 SD 仅有小部分会被机体吸收或代谢,其余则通过排泄进入环境.由于 SD 的可生化性较差,目前,污水处理厂难以有效降解这些污染物,导致其大量进入天然水体并频繁被检出^[3],极大地影响了水质安

全.当人体长期摄入含有残留 SD 的食品及饮用水后,会导致 SD 在体内蓄积,从而引发毒性损伤^[4].因此,迫切需要有效的方法降解水体中残留的 SD.

近年来,基于高碘酸盐(PI)的高级氧化技术以氧

收稿日期: 2024-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(42067034,42067058);江西省自然科学基金(20232ACB213014,20242BAB23026,20232BAB203083);流域生态智能监测与综合治理江西省重点实验室(2023SSY01061)

* 责任作者, 副教授, mhnjie@jxnu.edu.cn

化能力强、适用条件广、可控性好等特点而备受关注^[5]。PI 是一种强氧化剂,其氧化还原电位为 1.60V^[6],但其独立氧化降解有机污染物的能力有限。目前,PI 的活化方式包括紫外光活化^[7]、超声活化^[4]、过渡金属活化^[9]、炭质材料活化^[10]以及碱性环境活化^[11]等。在这些方法中,Fe²⁺驱动的 PI 活化技术因其成本低、无毒、具有高反应性而受到广泛关注^[12]。与 Fe²⁺相比,Fe³⁺更稳定且更容易保存,因此在 PI 活化的实际应用中更具潜力^[13]。然而传统的 Fe³⁺活化 PI 工艺仍存在问题,如适用的 pH 值范围较窄 (pH<7)^[14],Fe³⁺还原为 Fe²⁺的速度缓慢,限制了 Fe²⁺的生成和 PI 的活化^[15]。有研究表明,在电-Fenton 反应中引入铁螯合剂,如乙二胺四乙酸(EDTA)和硝基三乙酸(NTA),可以促进 Fe³⁺/Fe²⁺的循环^[16]。然而,不少铁螯合剂(如草酸和 EDTA)的安全性一直存在争议,且成本较高^[17]。此外,引入羟胺虽然可快速还原 Fe³⁺,但羟胺自身的高毒性限制了其实际应用^[18]。因此,需要更环保、更有效的还原剂来弥补 Fe³⁺/PI 体系的缺陷。

脞酸(TA)是天然有机物的主要成分之一,广泛存在于山茱萸、大叶桉等植物中,且毒性较低^[19]。TA 可通过电子转移与活性物种(RS)反应,形成的中间体有助于 Fe³⁺/Fe²⁺的氧化还原循环^[20]。Pan 等^[21]人发现 TA 可以通过络合和还原 Fe³⁺,极大促进了 Fe³⁺活化过一硫酸盐(PMS)降解 2,2',4,4'-四溴二苯醚。由此推测,TA 可能有助于 Fe³⁺活化 PI 并且在这过程中防止 Fe³⁺水解和促进 Fe³⁺/Fe²⁺循环。然而,Fe³⁺/TA/氧化剂体系仍然面临反应时间长或污染物降解效率低的问题。先前研究表明,Fe³⁺络合物在光照下可以显著增强 Fe³⁺/Fe²⁺的氧化还原循环^[22]。目前,光照辅助 Fe³⁺络合物活化氧化剂工艺更侧重于紫外光(UV)的使用^[23]。Jin 等^[24]人观察到 UV 辐照增强了 Fe³⁺-NTA 配合物的还原,在经过 UV/Fe³⁺-NTA/过二硫酸盐体系处理 60min 后,卡马西平的降解率超过 99%。然而,需要注意的是,UV 仅占太阳光谱的 5%,这使得天然太阳光难以作为能源,限制了光驱动技术的实际应用^[25]。可见光(VL,λ>400nm)占太阳辐射能量的 44%以上^[26],因此开发 VL 诱导 TA/Fe³⁺/PI 体系对于推进光驱动技术的应用具有重要意义^[27]。

因此,本研究采用 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系降解污染水体中的 SD,重点探究体系内部关键参数(如 TA 投

入量、Fe³⁺投入量、PI 投入量)对 SD 降解的影响。同时,探讨水体常见共存阴离子(HCO₃⁻、Cl⁻、NO₃⁻和 SO₄²⁻)及腐殖酸(HA)对体系降解 SD 效能的影响及机理,分析体系的抗干扰能力;其次,利用淬灭和捕获实验以鉴定体系中产生的 RS 并基于 SD 的降解中间产物,推测 SD 的可能降解途径。此外,通过植物毒性实验考察体系降解水中 SD 前后的生态毒性,并评估体系在实际水体及对常见有机污染物降解中的应用前景,为 PI 的应用及废水处理拓展新思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

主要实验试剂包括:SD、高碘酸钾(PI)、恩诺沙星(ENFX)、诺氟沙星(NOFX)、对乙酰氨基酚(ACE)、双酚 S(BPS)、磺胺噻唑(STZ)、卡马西平(CMZ),由阿拉丁试剂(上海)有限公司提供。甲醇(MeOH)购自 CNW Technologies GmbH(德国)。H₂SO₄、NaOH、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、NaCl、Na₂CO₃、NaNO₃、NaHCO₃、Fe₂(SO₄)₃ 均购自国药控股。L-组氨酸(L-his)、叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)、氮蓝四唑(NBT)和苯酚(Phenol)由中国国药集团提供。H₂O₂ 购于西陇科学股份有限公司。腐殖酸(HA)、脞酸(TA)由西亚化工有限公司提供。实际水体取自鄱阳湖、乐安江、瑶湖、自来水及某高校生活废水,其理化参数见课题组前期报道^[28]。实验中使用的所有试剂和溶剂均为分析级或更高纯度,未经进一步纯化。所有实验溶液均使用超纯水配制。

1.2 SD 污染水体修复实验

本研究所有 SD 降解实验均在光化学反应仪器中进行。使用氙灯并配备 420nm 截止滤波片作为可见光光源,固定可见光强度为 500W。反应混合物以恒定速率(500r/min)连续磁力搅拌,并通过水循环冷却以保持恒定温度((25±0.5)°C)。在光照之前,使用 1mol/L NaOH 和 1mol/L H₂SO₄ 溶液将 SD 溶液的 pH 值调节至所需范围。随后,在 VL 照射下立即向 SD 溶液中加入一定量的 TA 溶液(0.1mmol/L)、Fe³⁺溶液(0.1mmol/L)、PI 溶液(1mmol/L)及其他化学物质以进行反应。根据预定的时间间隔,取 1mL 实验样品转移到玻璃小瓶中,然后加入 10 μL Na₂S₂O₃ 溶液(1mmol/L)以终止反应。

为了探究不同试剂投加剂量对 SD 降解效果的

影响,向反应溶液中投入不同浓度的 TA、Fe³⁺、PI 溶液;利用 1mol/L 的 H₂SO₄ 溶液和 NaOH 溶液将 SD 污染水样调节至不同 pH 值,考察初始 pH 值对降解效果的影响;通过将一定浓度的 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻ 和 HA 溶液加入氧化体系,探究实际水体共存物质对氧化体系修复效果的影响;为了鉴定在氧化降解 SD 过程中起主要作用的 RS,将 FFA、NBT、L-his、TBA、Phenol 分别加入到反应体系中进行淬灭实验.所有实验均至少设置两组平行样.

1.3 分析方法

采用高效液相色谱仪(HPLC,Agilent 1260II,美国)测定有机物浓度,使用 AthenaC18 色谱柱(2.1mm×150mm,5μm),流动相比例设定为甲醇:0.5%三氟乙酸(V/V = 70:30),流速为 0.2mL/min,进样量为 10μL,检测波长为 252nm.采用配备 XB-C18 色谱柱(2.1mm×150mm,3μm)的超高效液相色谱-质谱联用仪(UPLC-MS,Agilent Ultivo,美国)对 SD 及其中间产物进行鉴定.使用 pH 计(雷磁 PHS-3C,中国)测定溶液的 pH 值.选择 DMPO 和 TEMP 作为自旋捕获剂,并使用电子顺磁共振波谱仪(EPR,Bruker EMX Nano,德国)检测反应过程中的 RS.IO₃⁻/IO₄⁻浓度变化采用的高效液相色谱仪进行测定.液相色谱流动相设置为:0.1%磷酸水溶液:乙腈(V/V=60:40),流速为 0.2mL/min,进样体积为 10μL,检测波长为 214nm.利用甲基苯基亚砷(PMSO)确定是否存在高价铁参与 SD 的降解过程.在预定的时间间隔内收集 1mL 实验样品,用二甲基亚砷(DMSO)淬灭,然后测定反应过程中 PMSO 和甲基苯基砷(PMSO₂)的变化情况.

污染物降解率的计算方法基于公式(1),其中 C₀ 和 C_t 分别代表反应 0 时刻和 t 时刻目标污染物的浓度.不同体系降解 SD 的拟一级反应动力学常数(k_{obs})计算方法基于公式(2).

$$\text{降解率}(\%) = (C_0 / C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$-\ln(C_t / C_0) = k_{\text{obs}} t \quad (2)$$

1.4 植物毒性实验

通过萝卜种子萌发实验,评估水体中 SD 及其降解产物的植物毒性.实验设置 3 种培养液:SD 污染水体、修复后的水体和超纯水(对照).具体步骤如下:首先将滤纸放入培养皿(90mm×15mm)中,向每个培养皿添加三种不同的溶液(10mL),随后挑选 15 颗长势一致的种子分别放到不同溶液培养皿中.最后,在

室温环境下避光培养 7d(每个条件一式两份).最后随机选择 15 颗发芽的种子记录其生长数据.

2 结果与讨论

2.1 不同反应体系降解 SD 效能对比

分别设置单独 VL 体系、单独 PI 体系、VL/PI 体系、TA/PI 体系、Fe³⁺/PI 体系、TA/Fe³⁺/PI 体系、VL/TA/PI 体系、VL/Fe³⁺/PI 体系和 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系,考察对比了其对于 SD 的降解效果.结果如图 1 所示,单独 VL 对 SD 降解无明显效果,说明 VL 不足以光解 SD;而单独 PI 自身的氧化能力也难以快速降解 SD.其次,与 VL、PI 体系相比,SD 在 VL/PI 体系、TA/PI 体系和 Fe³⁺/PI 体系中的降解率差距不明显.然而,当 Fe³⁺和 TA 同时用于活化 PI 时(TA/Fe³⁺/PI 体系),SD 的降解效率有较大幅度提高.进一步在 TA/Fe³⁺/PI 体系中引入 VL(VL/TA/Fe³⁺/PI 体系),发现 VL 的引入极大促进了 SD 的降解,SD 在 30min 内降解率达到了 100%.此外,SD 降解的 k_{obs} 值为 0.1448/min,分别是 VL/TA/PI 体系(k_{obs} = 0.0078/min)、VL/Fe³⁺/PI 体系(k_{obs} = 0.0073/min)和 TA/Fe³⁺/PI 体系(k_{obs} = 0.0307/min)的 18.56,19.8 和 4.7 倍.上述结果表明,在 TA/Fe³⁺/PI 体系中引入 VL 可以显著促进 SD 的降解,因为 VL 照射和 TA 对体系中 Fe²⁺/Fe³⁺的循环具有显著的促进作用,表明 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系对水中的 SD 具有很好的降解效果.

在 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系中,Fe³⁺-TA 络合物通过加速氧化剂的活化产生更多的 RS^[21].另外,TA 的投加可能会导致 Fe³⁺连续还原为 Fe²⁺,而 Fe³⁺则会通过 TA 的产物(半醌中间体(TA-SQ)和醌中间体(TA-BQ))转化为 Fe²⁺(公式(3)~(5))^[22],从而提高 PI 的活化性能.在 VL 的照射下,络合物(Fe³⁺-TA)可以被光还原形成 Fe²⁺^[15],因此,可以推测 Fe³⁺-TA 在 VL 照射下也可能产生 Fe²⁺(公式(6)),从而加速 Fe³⁺/Fe²⁺氧化还原循环,进一步激活 PI.为了验证这一假设,对 TA/Fe³⁺、VL/Fe³⁺、VL/TA/Fe³⁺体系和 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系中的 Fe²⁺浓度进行了监测.如图 1(b)所示,TA/Fe³⁺和 VL/Fe³⁺两个体系中虽然有 Fe²⁺生成,但其浓度较低.而 VL/TA/Fe³⁺体系中 Fe²⁺的浓度维持在较高水平,能够有效活化 PI.在 VL/GA/Fe³⁺/PI 体系中有可能是 PI 的添加消耗了大部分的 Fe²⁺所以检测到的 Fe²⁺浓度较低.

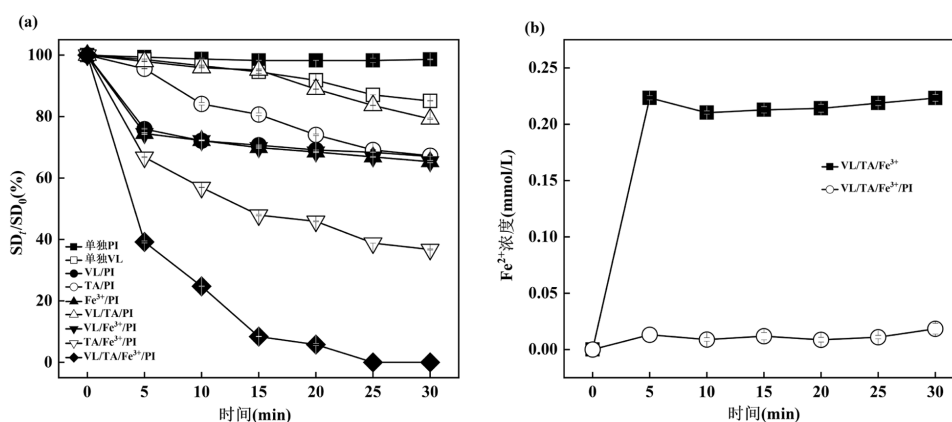


图1 SD在不同体系的降解效果(a)及反应过程中 Fe^{2+} 浓度的变化(b)

Fig.1 The degradation performance of SD in different systems (a) and the change of Fe^{2+} concentration during the reaction (b)

$[\text{pH}]_0 = 7$, $[\text{TA}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.1 \text{ mmol/L}$, $[\text{PI}]_0 = 1 \text{ mmol/L}$, $[\text{SD}]_0 = 20 \mu\text{mol/L}$

2.2 VL/TA/ Fe^{3+} /PI 降解 SD 的影响因素研究

2.2.1 PI 初始浓度的影响

如图2所示,SD的降解率随着PI浓度的增加而升高。当PI剂量从0mmol/L提高到0.5mmol/L,SD在VL/TA/ Fe^{3+} /PI体系中的降解效率从2.89%提高到69.84%。此外,在更高的PI剂量下(1mmol/L),SD可以被完全降解,并且SD降解率的 k_{obs} 值也从0.0008/min增加到0.1448/min。这可能是由于在较低浓度的PI下,可用于活化的PI较少,因此产生的RS有限;当PI的投加量升高到1mmol/L后, IO_4^- 在体系中浓度也随即增加,产生更多的RS,从而促进了SD的降解。然而,进一步增加PI浓度至3mmol/L后,SD的降解效率受到了一定程度的抑制,且SD降解的 k_{obs} 值降至0.0454/min。即当PI浓度大于1mmol/L时,VL/TA/ Fe^{3+} /PI体系对SD的降解速率并不能随着PI投加量的增加而持续提升。主要原因可能是反应体系中已存在足够多可活化的PI,但由于体系接收到的光子有限,限制了PI的活化。同时过量的PI可能会与SD争夺RS^[29],导致降解效率降低。因此,PI的初始浓度为1mmol/L时,对SD的降解效率最佳。

2.2.2 Fe^{3+} 剂量的影响

如图3所示,当 Fe^{3+} 初始浓度从0mmol/L增加到0.1mmol/L时,SD的降解效率达到了100.00%,30min内SD降解 k_{obs} 值从0.0009/min提高到0.1448/min。这可能是因为较高浓度的 Fe^{3+} 促进了更多 Fe^{2+} 的生成,从而更有效地促进PI

的活化^[30]。然而,随着 Fe^{3+} 浓度从0.1mmol/L继续增加到0.3mmol/L时,SD的降解受到轻微抑制, k_{obs} 值降至0.0264/min。一方面, Fe^{3+} 的增加可能促进 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的产生^[31],从而阻碍PI的活化^[32]。考虑到尽量减少铁泥的产生及污染物的降解效率,后续采用0.1mmol/L的 Fe^{3+} 进行实验。

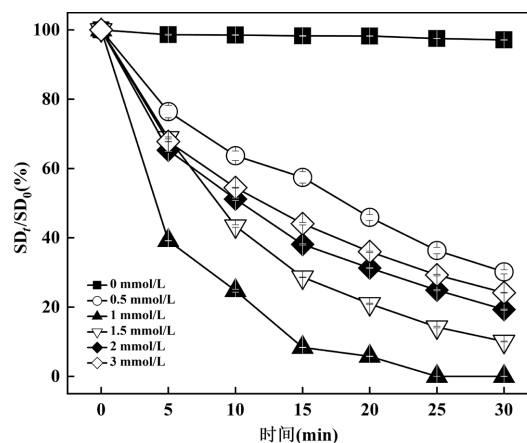


图2 不同初始PI对SD降解的影响

Fig.2 Effect of different initial PI on the degradation of SD
 $[\text{pH}]_0 = 7$, $[\text{TA}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.1 \text{ mmol/L}$, $[\text{PI}]_0 = 0 \sim 3 \text{ mmol/L}$, $[\text{SD}]_0 = 20 \mu\text{mol/L}$

2.2.3 TA剂量的影响

考察TA初始投加量对SD降解效果的影响。如图4所示,在VL/TA/ Fe^{3+} /PI体系中,当TA的初始浓度从0mmol/L增加到0.1mmol/L时,SD降解的 k_{obs} 值从0.0076/min迅速增加到

0.1448/min.这可能是因为增加 TA 投加量能够加速 Fe³⁺/Fe²⁺循环,从而促进 PI 的活化^[33].然而,随着 TA 浓度从 0.1mmol/L 进一步升高至 0.3mmol/L,SD 的降解率从 100.00%降低到 47.39%,同时 SD 降解的 k_{obs} 值从 0.1148/min 降低到 0.0275/min.这可能是由于过量的 TA 可能会产生一些具有高空间位阻的物质^[18],从而屏蔽 Fe³⁺并阻止其与 PI 的相互作用^[30].此外,TA 本身可能与 SD 竞争体系中产生的 RS,从而抑制了 SD 的降解.因此,后续采用 0.1mmol/L 的 TA 进行实验.

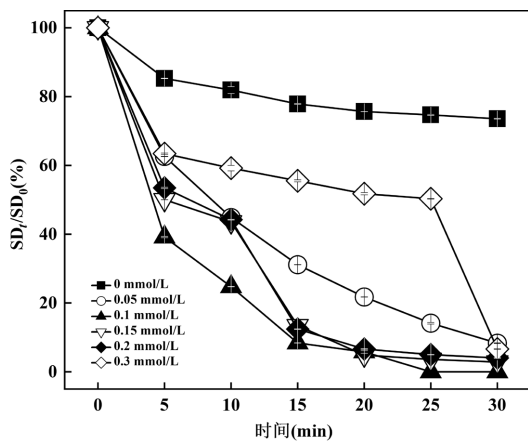


图 3 不同初始 Fe³⁺对 SD 降解的影响

Fig.3 Effect of different initial Fe³⁺ on the degradation of SD
[pH]₀ = 7, [TA]₀ = 0.1mmol/L, [Fe³⁺]₀ = 0~0.3mmol/L, [PI]₀ = 1mmol/L, [SD]₀ = 20μmol/L

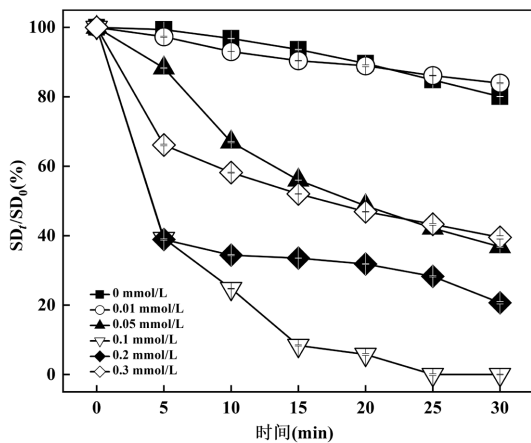


图 4 不同初始 TA 对 SD 降解的影响

Fig.4 Effect of different initial TA on the degradation of SD
[pH]₀ = 7, [TA]₀ = 0~0.3mmol/L, [Fe³⁺]₀ = 0.1mmol/L, [PI]₀ = 1mmol/L, [SD]₀ = 20μmol/L

2.2.4 SD 初始浓度的影响 如图 5 所示,SD 的降解效率随着其初始浓度的增加而降低.当 SD 初始浓

度从 2μmol/L 增加至 20μmol/L 时,SD 完全降解所需的时间从 5min 延长至 30min;当 SD 的初始浓度进一步升高至 40μmol/L 时,在 30min 内其降解效率为 65.50%,SD 降解的 k_{obs} 值从 0.1448/min 下降到 0.0334/min.造成这一现象的主要原因是 SD 初始浓度升高,氧化所需要的 RS 相应增加.然而, VL/TA/Fe³⁺/PI 体系所产生的 RS 数量有限,从而限制了 SD 的降解^[34].

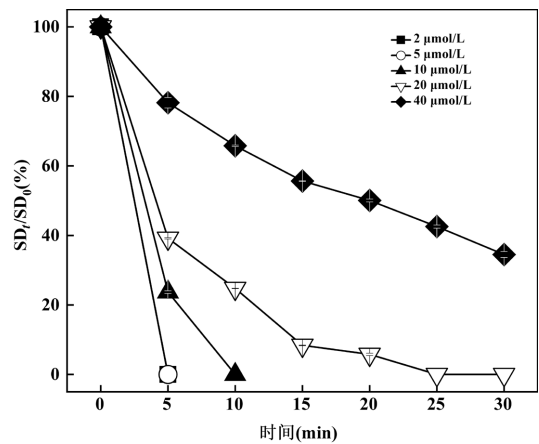


图 5 不同初始 SD 浓度对 SD 降解的影响

Fig.5 Effect of different initial concentrations of SD on the degradation of SD

[pH]₀ = 7, [TA]₀ = [Fe³⁺]₀ = 0.1mmol/L, [PI]₀ = 1mmol/L, [SD]₀ = 2~40μmol/L

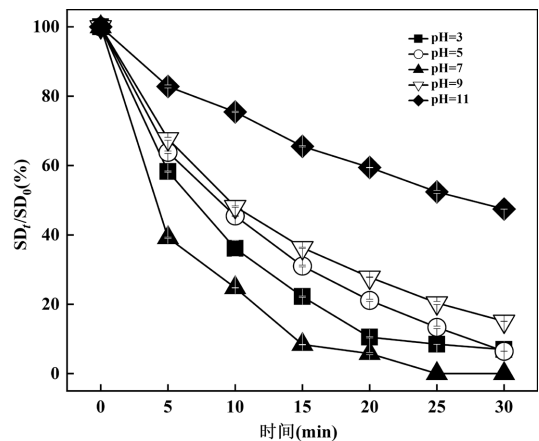


图 6 不同初始 pH 值对 SD 降解的影响

Fig.6 Effect of different initial pH on the degradation of SD
[TA]₀ = [Fe³⁺]₀ = 0.1mmol/L, [PI]₀ = 1mmol/L, [SD]₀ = 20μmol/L, [pH]₀ = 3~11

2.2.5 溶液初始 pH 值的影响 如图 6 所示,VL/TA/Fe³⁺/PI 体系在 pH 值为 3、5、7、9 和 11 时,SD 的降解效率分别为 93.07%、93.55%、100.00%、

82.42%和 52.55%,说明该体系在中性和酸性条件下降解污染物效率更优.尽管氧化的 Fe^{3+} 在 $\text{pH}>3$ 时会迅速沉淀为氢氧化铁和氧化铁,但先前的研究表明,TA 能够络合 Fe^{3+} ,从而一定程度减少沉淀,增强 Fe^{3+} 的利用率^[32].然而,将 pH 值调节 11 后,SD 的降解受到显著抑制,30min 内的降解率降至 47.45%.原因可能是在强碱条件下, OH^- 对 Fe 的结合能力超过了 Fe 与螯合剂 TA 的络合能力^[21],且 TA 主要以阴离子的形式存在,易被水中的溶解氧氧化,阻隔 Fe^{2+} 的回收途径^[30].同时,当反应溶液 pH 值过高时, OH^- 浓度的增加会与生成的 RS 发生竞争反应^[35],进一步降低 SD 的降解效率.

2.3 VL/TA/ Fe^{3+} /PI 体系中 SD 的降解机制研究

自由基淬灭实验用于鉴定 VL/TA/ Fe^{3+} /PI 体系中产生的 RS.具体而言,引入 TBA 用于淬灭 $\text{HO}\cdot$ ($k = 6 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$)^[36],Phenol 作为 $\text{HO}\cdot$ 、 $\cdot\text{IO}_3$ 和 $\cdot\text{IO}_4$ 的淬灭剂^[37].同时,NBT 被认为是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的淬灭剂($k = 5.88 \times 10^4 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$)^[38].先前的研究表明 PI 不会直接消耗 FFA 和 L-his^[15].因此,FFA 和 L-his 被应用到 VL/TA/ Fe^{3+} /PI 体系中作为 $^1\text{O}_2$ 的淬灭剂 ($k_{\text{FFA},^1\text{O}_2} = 1.2 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, $k_{\text{L-his},^1\text{O}_2} = 3.2 \times 10^7 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$)^[39-40].

实验结果如图 7(a)所示,Phenol 的引入会显著抑制 SD 的降解.当体系中加入 1mmol/L 的 Phenol

后,SD 的降解效率从 100.00%下降至 46.10%.这一结果表明 $\text{HO}\cdot$ 、 $\cdot\text{IO}_3$ 和 $\cdot\text{IO}_4$ 可能对 SD 的降解起作用.同时,体系中的 $\cdot\text{IO}_3$ 通常会进一步转化为 $\cdot\text{IO}_4$,从而促进 SD 的降解.另外,当加入 10 和 100mmol/L 的 TBA 时,SD 的降解效率分别从 100.00%降至 19.61%和 15.38%,表明自由基链式反应产生的 $\text{HO}\cdot$ 有助于 SD 的降解.如图 7(b)所示,向体系中添加 5mmol/L 的 FFA 和 L-his, SD 的降解率显著下降,分别从 100.00%降到 17.34%和 18.31%, k_{obs} 值也降至 0.0064/min 和 0.0049/min,这表明 $^1\text{O}_2$ 对 SD 的降解发挥着重要作用.同时,将不同浓度的 NBT(0.02, 0.05 和 0.1mmol/L)加入到体系中,SD 的降解也受到抑制,SD 的降解率分别为 72.23%、55.72%和 48.10%,表明 VL/TA/ Fe^{3+} /PI 系统中产生了 $\text{O}_2^{\cdot-}$.以上结果表明, $\text{HO}\cdot$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{IO}_3$ 和 $\cdot\text{IO}_4$ 是 VL/TA/ Fe^{3+} /PI 体系中产生的 RS,其中, $\text{HO}\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$ 起主导作用.

此外,通过 EPR 进一步检测 VL/TA/ Fe^{3+} /PI 体系中 RS 的生成. TEMP 用于捕获 $^1\text{O}_2$,并反应产生稳定的 TEMPO.在图 7(c)中可以观察到 $\text{TEMP}-^1\text{O}_2$ 的三元信号(1:1:1)和 $\text{DMPO}-\text{O}_2^{\cdot-}$ 的特征峰,证实了体系中 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的存在;同时, $\text{HO}\cdot$ 被 DMPO 捕获并形成 $\text{DMPO}-\text{HO}\cdot$ 的自旋加成物($\text{DMPO}-\text{HO}\cdot$).上述结果进一步证实了 VL/TA/ Fe^{3+} /PI 体系中产生的多种 RS.

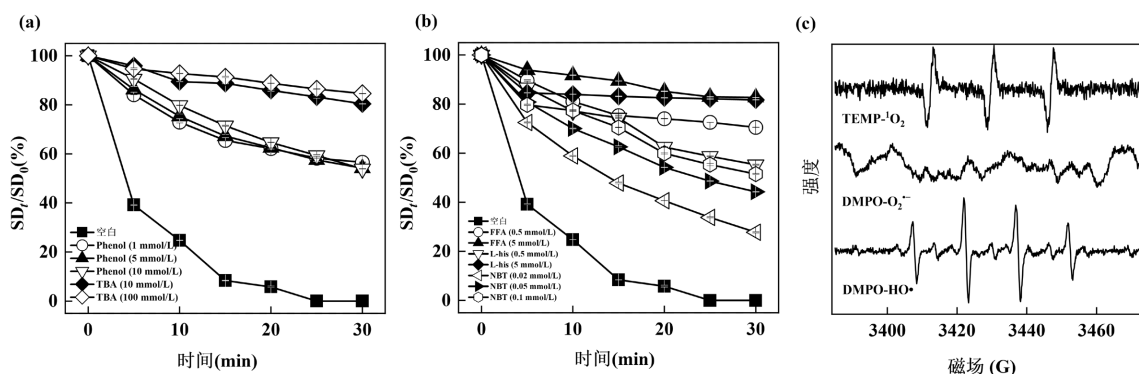


图 7 不同淬灭剂对 SD 降解的影响(a)(b)及体系中 RS 的 EPR 图谱(c)

Fig.7 Effect of different quenching agents on SD degradation (a)(b) and EPR spectrum (c)

$$[\text{pH}]_0 = 7, [\text{TA}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.1 \text{ mmol/L}, [\text{PI}]_0 = 1 \text{ mmol/L}, [\text{SD}]_0 = 20 \mu\text{mol/L}$$

此外,选择 PMSO 作为定性探针来检测该体系中是否产生高价铁,因为 PMSO 可以被 Fe^{4+} 或 Fe^{5+} 氧化产生 PMSO_2 .结果如图 8 所示,在该体系中,在 30min 内仅降解 14.63%的 PMSO ,产生 1.74%的

PMSO_2 .通过计算形成的 PMSO_2 与消耗的 PMSO 的物质的量比 ($\eta\text{-PMSO}_2$) 仅为 11.89%,较低的 $\eta\text{-PMSO}_2$ 可能是由于其他 RS 氧化产生.因此,尽管在 VL/TA/ Fe^{3+} /PI 体系中生成微量高价铁,但其对

SD 降解并未产生显著影响。

通过以上分析,提出了在 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系中的降解机制。

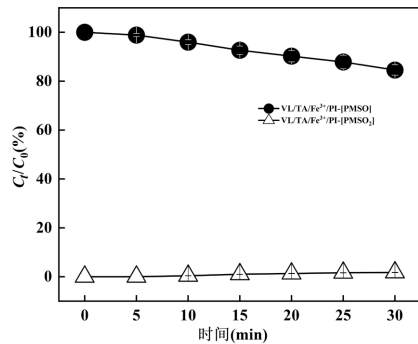


图8 在 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系中 PMSO 的消耗和 PMSO₂ 的生成
Fig.8 PMSO loss and PMSO₂ production in VL/TA/Fe³⁺/PI system

[pH]₀ = 7, [TA]₀ = [Fe³⁺]₀ = 0.1mmol/L, [PI]₀ = 1mmol/L, [SD]₀ = 20μmol/L, [PMSO]₀ = 0.1mmol/L

如图 9 所示,TA 的加入可能会导致 Fe³⁺连续还原为 Fe²⁺,而 Fe³⁺则会通过 TA 的产物(半醌中间体(TA-SQ)和醌中间体(TA-BQ))转化为 Fe²⁺[22],从而提高 PI 的活化性能.在 VL 的照射下,铁络合物(Fe³⁺-NTA)可以被光还原形成 Fe²⁺和 TA-,产生的 Fe²⁺会激活 PI 形成·IO₃和 O₂⁻[15].形成的 O₂⁻和·IO₃将与 PI 反应,进一步形成 HO·和·IO₄^[10].此外,·IO₄的自反应以及 O₂⁻和 HO·的转化可以产生 ¹O₂.同时,在

这个过程中,生成的 Fe³⁺再生为 Fe²⁺,这加速了 Fe³⁺/Fe²⁺的循环,从而持续活化 PI.最终,所有产生的 RS 都有助于 SD 的降解。

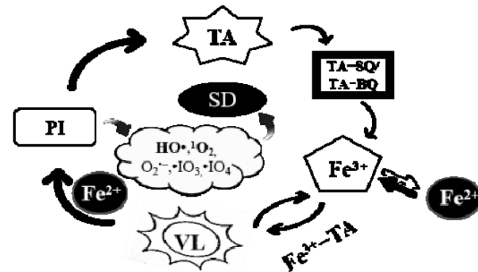
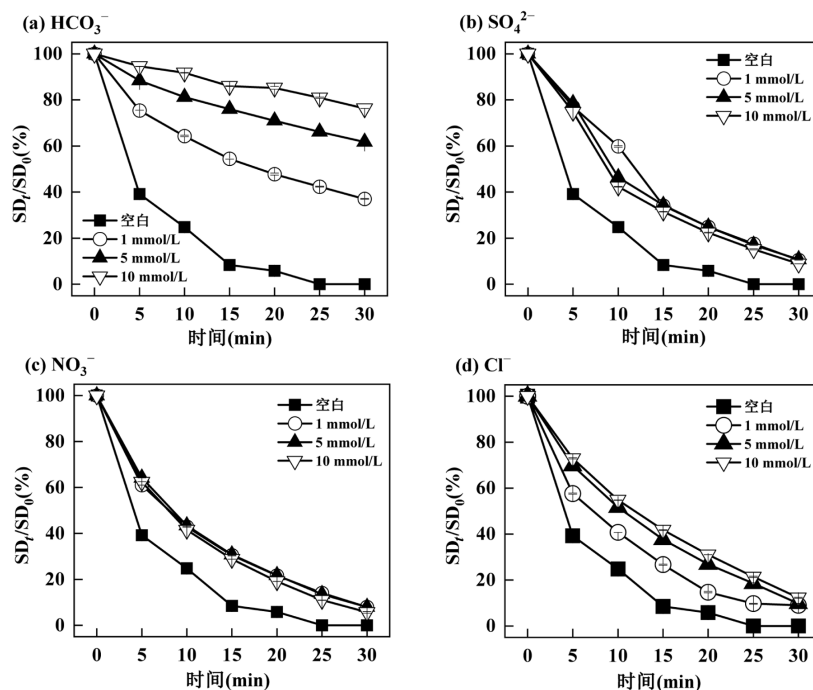


图9 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系降解机制
Fig.9 Degradation mechanism of VL/TA/Fe³⁺/PI system

2.4 水体中共存无机阴离子和腐殖酸对体系的影响

水生环境中存在大量无机阴离子和天然有机质,可能对污染物氧化过程产生一定的影响.如图 10(a)所示,HCO₃⁻的存在显著抑制了 SD 的降解.随着 HCO₃⁻浓度从 0mmol/L 增加到 10mmol/L,SD 的降解率从 100.00%降至 24.96%,其降解的 k_{obs}值也从 0.1448/min 降至 0.0086/min,原因可能是 HCO₃⁻与 O₂⁻反应生成 CO₃⁻[41],生成的 CO₃⁻与 O₂⁻快速反应生成 CO₃²⁻(公式(7)~(8)),从而抑制了 SD 的降解.此外,HCO₃⁻的缓冲作用使反应溶液的 pH 值显著提高,过高的 pH 值同样会抑制 SD 的降解。



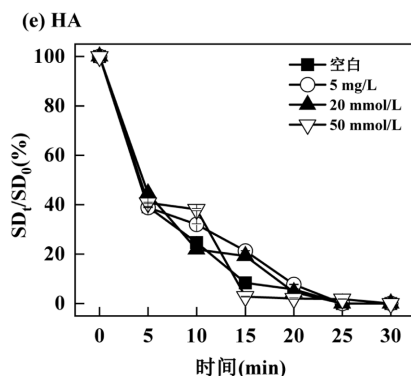


图 10 HCO₃⁻(a)、SO₄²⁻(b)、NO₃⁻(c)、Cl⁻(d)、HA(e)对 SD 降解的影响

Fig.10 Effect of HCO₃⁻(a),SO₄²⁻(b),NO₃⁻(c),Cl⁻(d) and HA(e) on the SD degradation

[pH]₀ = 7, [TA]₀ = [Fe³⁺]₀ = 0.1mmol/L, [PI]₀ = 1mmol/L, [SD]₀ = 20μmol/L

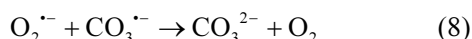
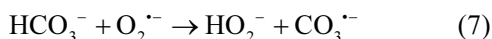


图 10(b)所示,随着 SO₄²⁻浓度从 0mmol/L 增加到 10mmol/L,SD 的降解率从 100.00%降至 90.93%,SD 降解的 k_{obs} 值分别从 0.1448/min 下降至 0.0791/min,说明 SO₄²⁻对 SD 的降解产生了微弱的抑制作用.这可能是由于 SO₄²⁻与反应体系竞争光照,从而降低 SD 的降解效果^[42].

由图 10(c)可知,在体系中加入 NO₃⁻后也出现类似情况.在反应溶液中加入 1, 5, 10mmol/L 的 NO₃⁻,SD 的降解率为 92.37%、92.71%、95.60%,SD 降解的 k_{obs} 值分别为 0.0803, 0.0816 和 0.0458min⁻¹.这可能是因为 NO₃⁻具有一定的光屏蔽作用^[43].

图 10(d)显示了加入 1, 5, 10mmol/L Cl⁻后对 SD 降解的影响,SD 降解率分别为 91.01%、90.49%、88.33%, k_{obs} 值分别为 0.0846, 0.0738 和 0.0666min⁻¹.这说明 Cl⁻的存在对 SD 的降解有一定的抑制作用.可能是由于 Cl⁻与氯自由基的淬灭反应能够造成轻微的抑制作用^[44].与 HO·相比,生成的·ClOH 不稳定(式(9)),与 SD 的反应活性较低^[45].



HA 是一种普遍存在于天然水体中的大分子有机物,对 RS 的生成、转化有着重要影响^[46].如图 10(e)所示,HA 的存在极大促进了 SD 的降解.当 HA 的投加量从 5mg/L 增加到 50mg/L 时,SD 均可在 30min 内被完全降解, k_{obs} 值从 0.1142/min 升到 0.1791/min,这说明 HA 能够促进污染物降解.一方面,在光照条件下 HA 可产生一系列反应性物质,如激发态水体溶解性有机物(3DOM*)、¹O₂ 和 HO·,这些物质能够激活 PI,从而

加速 SD 降解.另一方面,HA 与 TA 类似,可以作为金属离子的络合剂,在 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系中加速 Fe³⁺/Fe²⁺ 的氧化还原过程,从而提高 PI 的活化效率^[30].

2.5 体系中 PI 的消耗分解

如图 11 所示,随着反应持续进行,PI 不断消耗,并在反应 30min 后被耗尽;与此同时,PI 不断被转化为无毒的 IO₃⁻,反应结束后 IO₃⁻ 的浓度可达 0.9822mmol/L,说明 PI 几乎全部被转化为 IO₃⁻.此外,在 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系去除 SD 的过程中,总碘的浓度保持平衡,这意味着该体系有效减少在水处理过程中形成具有潜在环境风险的剧毒碘化副产物(如 I₂、I₃⁻ 和 HOI).

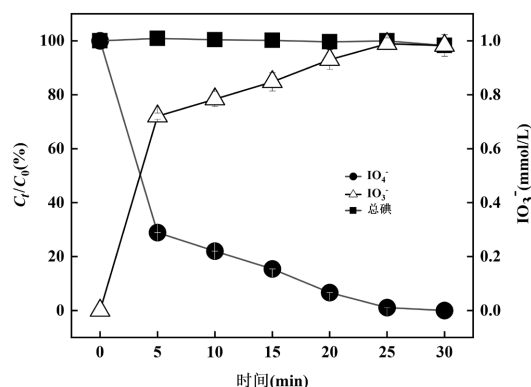


图 11 氧化反应过程中 PI 的浓度变化

Fig.11 The change of PI concentration during the reaction

[pH]₀ = 7, [TA]₀ = [Fe³⁺]₀ = 0.1mmol/L, [PI]₀ = 1mmol/L, [SD]₀ = 20μmol/L

2.6 SD 降解产物和途径分析

虽然 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系可能能够在 30min 内完全降解 SD,但 TOC 的去除率仅为 17.17%(图 12),

这可能是由于 SD 在降解过程中产生了大量有机中间产物。而 ¹O₂ 是该体系中主要的 RS 之一,其氧化能力相对较弱($E_0=2.2\text{V}$)^[47],难以深度矿化有机污染物^[48]。

为深入探究 SD 在 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系中的降解过程,采用 UPLC-MS 技术对 SD 的降解中间体进行了鉴定,基于这些产物,提出了 3 种可能的降解路径。如图 13 所示,SD($m/z = 251$)中磺胺基团的 S-N 键被攻击形成产物 P1($m/z = 187$)^[49];其次,酰胺基水解,生成产物 P2($m/z = 96$);另一种可能的途径为氨基酰化,形成产物 P3($m/z = 293$)^[50]。随后,产物 P1、P2、P3 进一步转化成 P4($m/z = 60$)、P5($m/z = 74$)、P6($m/z = 89$),最终被氧化形成 CO₂、水和其他小分子物质。

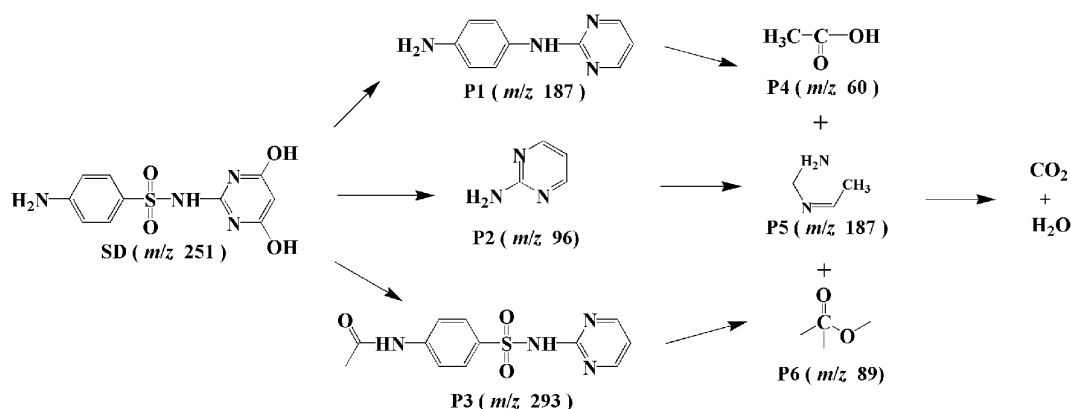


图 13 SD 在 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系中可能的降解途径

Fig.13 Possible degradation pathways of SD in the VL/TA/Fe³⁺/PI system

2.7 实际水体中 SD 降解效率

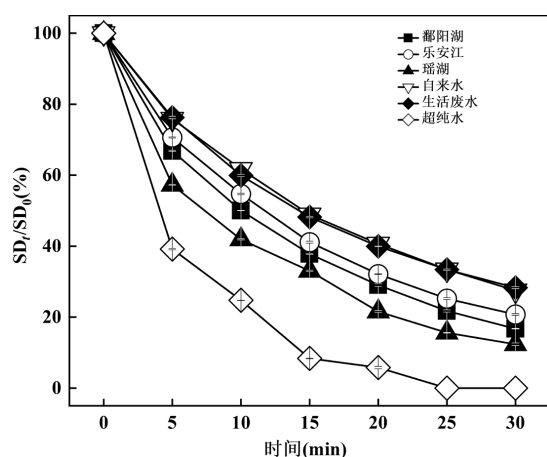


图 14 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系在不同实际水体中的效果

Fig.14 Effects of VL/TA/Fe³⁺/PI system in different actual water bodies

$[\text{TA}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.1\text{mmol/L}$, $[\text{PI}]_0 = 1\text{mmol/L}$, $[\text{SD}]_0 = 20\mu\text{mol/L}$

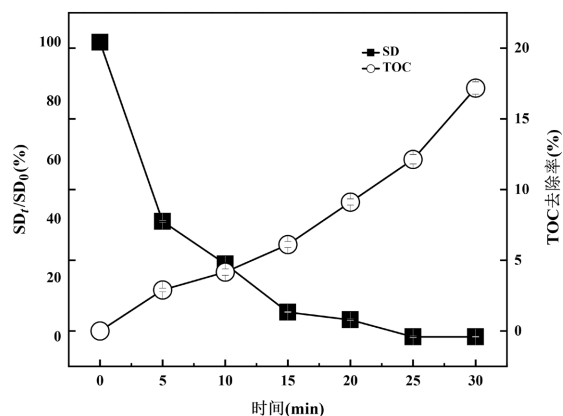
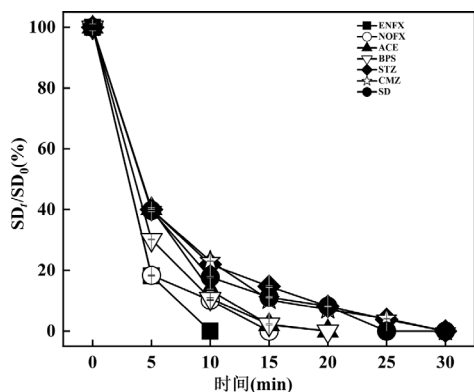


图 12 降解过程中 TOC 的去除率

Fig.12 TOC removal rate in the degradation process
 $[\text{pH}]_0 = 7$, $[\text{TA}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.1\text{mmol/L}$, $[\text{PI}]_0 = 1\text{mmol/L}$, $[\text{SD}]_0 = 20\mu\text{mol/L}$

为考察 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系在实际污水处理中的应用,分别探讨了该体系在实际水体中对 SD 的降解效果。5 种供试水体的理化性质各异,可能对有机污染物的去除产生不同程度的影响。如图 14 所示,SD 在超纯水中能够在 30min 内被完全降解,而在其它水体中的降解均受到了一定程度的抑制,降解率分别为 84.04%(鄱阳湖湖水)、79.95%(乐安江江水)、86.39%(瑶湖湖水)、71.27%(自来水)、72.57%(生活废水)。相应地,SD 降解的 k_{obs} 值从 0.1448min^{-1} 降至 0.0582 , 0.0522 , 0.0681 , 0.0424 和 0.0417min^{-1} 。这可能是实际水体中广泛存在的有机胶体及其他溶解性有机物会与 SD 竞争 RS^[51],从而减缓了 SD 的降解速率^[52]。尽管 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系在实际水体中对 SD 的降解效果有所下降,但其降解率均保持在 70% 以上,表明该体系在实际应用中具有较好的应用潜力。

2.8 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系对不同污染物的降解图 15 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系对不同污染物的降解Fig.15 Degradation of different pollutants by VL/TA/Fe³⁺/PI system

[pH]₀ = 7, [TA]₀ = [Fe³⁺]₀ = 0.1mmol/L, [PI]₀ = 1mmol/L, [污染物]₀ = 20μmol/L

为评估 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系的降解性能,将该体系用于 ENFX、NOFX、ACE、BPS、STZ 和 CMZ 等其他典型有机污染物的降解.如图 15 所示,上述污染物均可被 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系高效降解.ENFX、NOFX、ACE、BPS 和 SD 在 30min 内的降解率达到了 100.00%,其降解 k_{obs} 值分别为 0.3412, 0.229,

0.2538, 0.2485 和 0.1256min⁻¹.此外,体系对 STZ 和 CMZ 的降解率均超过 95%,相应的 k_{obs} 值分别为 0.1229 和 0.1255min⁻¹.基于以上优异表现,可以推测 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系具有面向多种有机污染物处理的应用前景.

2.9 SD 产物毒性分析

采用 ECOSAR 程序预测 SD 及其降解产物对不同水生生物的急/慢性毒浓度.根据全球化学品统一分类和标签系统(GHS)的预测结果对 SD 及其中间产物的浓度进行毒性分类^[53]:剧毒(LC₅₀/EC₅₀/Chv≤1)、有毒(1<LC₅₀/EC₅₀/Chv≤10)、有害(10<LC₅₀/EC₅₀/Chv≤100)和无害(LC₅₀/EC₅₀/Chv>100).结果如图 16 所示,就急性毒性来说,SD 及其降解产物对鱼类无明显危害,但 SD 及其产物 P1、P2 对水蚤和绿藻存在一定的危害.就慢性毒性而言,SD 对鱼类、水蚤和绿藻具有一定毒性,其部分产物对水蚤和绿藻生长产生威胁.值得注意的是,与 SD 相比,大多数降解中间体的急/慢性毒性值明显降低.但一些中间体在 SD 降解过程中可能表现出稍高的毒性,如产物 P1、P2.因此,在实际有机污染物处理过程中需要注意有毒中间体的形成机制和控制.

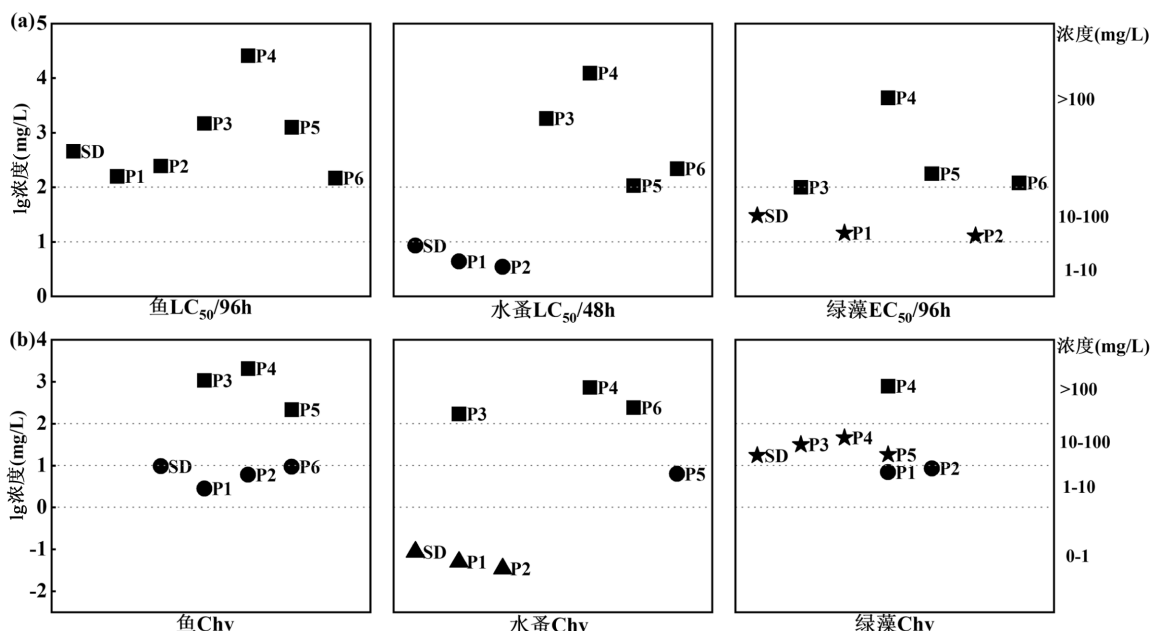


图 16 ECOSAR 程序预测的 SD 及其降解中间体的(a)急性毒性和(b)慢性毒性

Fig.16 Acute(a)and chronic toxicities(b) of SD and its degradation intermediates predicted by the ECOSAR program

2.10 植物毒性分析

VL/TA/Fe³⁺/PI 体系能够有效降解水体中的 SD,

但降解过程中可能产生生态毒性更强的中间产物.因此,为了探究 SD 污染水体修复前后的生态风险,

进行了萝卜种子萌发实验.如表 1 所示,萝卜种子在超纯水、SD 污染溶液和经体系修复后溶液中的发芽率无明显差别,但 SD 溶液对萝卜幼苗的生长产生了一定毒害作用,抑制了其根长及茎长的生长.令人欣慰的是,萝卜幼苗在经体系修复后的 SD 溶液中根茎长度均有大幅度提升,说明体系可有效降低 SD 污染水体的植物毒性.

表 1 SD 污染水体修复前后对萝卜种子萌发的影响

Table 1 Effects on seed germination of radish before and after remediation of SD-contaminated water

指标	纯水	SD 污染溶液	修复后溶液
发芽率(%)	100	100	100
茎长(cm)	4.62	1.24	3.97
叶长(cm)	0.92	0.72	0.91
根长(cm)	8.81	0.7	6.93
根数(根)	1	1	1

3 结论

3.1 构建了 VL/TA/Fe³⁺/PI 氧化体系用于降解水环境中的 SD,并对其效能和机理进行探究.在最佳条件下(0.10mmol/L Fe³⁺、0.10mmol/L TA、1mmol/L PI)该体系能够在 30min 内实现 SD(20μmol/L)的完全降解;猝灭实验和电子顺磁共振分析结果表明,HO·和 ¹O₂ 是 VL/TA/Fe³⁺/PI 体系中起主要作用的 RS;反应溶液的电化学标准以及反应过程中 PI 的变化进一步阐明了 PI 的活化途径;通过 UPLC-MS 分析鉴定了 SD 的 6 种主要降解产物,并提出了可能的降解途径.

3.2 评估了典型水环境因子对 VL/TA/Fe³⁺/PI 氧化体系降解 SD 的影响.该体系在中性和酸性条件下表现出更优的 SD 降解效果;而水体共存的 HCO₃⁻对 SD 的降解产生了显著抑制作用,而 Cl⁻、SO₄²⁻和 NO₃⁻对其影响不明显,HA 则可促进 SD 的降解.

3.3 探究了 VL/TA/Fe³⁺/PI 氧化体系的广泛适用性.该体系在多种实际水体中实现良好的修复效果.并且,该体系也可以高效降解多种有机污染物;此外,将萝卜种子作为毒性测试植物,发现 SD 污染水体经体系处理后,萝卜幼苗的各项生理指标有所改善.以上结果表明,VL/TA/Fe³⁺/PI 体系具有良好的应用前景.

参考文献:

[1] Ottosen C F, Bjerg P L, Kümmel S, et al. Natural attenuation of

- sulfonamides and metabolites in contaminated groundwater—Review, advantages and challenges of current documentation techniques [J]. *Water Research*, 2024,254:121416.
- [2] Yang S, Shi Y, Wang X H, et al. Selective elimination of sulfonamide antibiotics upon periodate/catechol process: Dominance of quinone intermediates [J]. *Water Research*, 2023,242:120317.
- [3] He S Z, Zhi W, Shuo L, et al. Dissecting the ecological risks of sulfadiazine degradation intermediates under different advanced oxidation systems: From toxicity to the fate of antibiotic resistance genes [J]. *Science of the Total Environment*, 2024,941:173678.
- [4] 时红蕾,王晓昌,李倩.人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 [J]. *环境科学*, 2018,39(7):3434-3442.
- Shi H L, Wang X C, Li Q. Abatement characteristics of typical antibiotics during aerobic composting of human waste [J]. *Environmental Science*, 2018,39(7):3434-3442.
- [5] Zeng H P, Chen Y, Xu J X, et al. Iron-based materials for activation of periodate in water and wastewater treatment processes: The important role of Fe species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482:148885.
- [6] He L Y, Lv L X, Pillai S C, et al. Efficient degradation of diclofenac sodium by periodate activation using Fe/Cu bimetallic modified sewage sludge biochar/UV system [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,783:146974.
- [7] Choi Y, Yoon H I, Lee C, et al. Activation of periodate by freezing for the degradation of aqueous organic pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(9):5378-5385.
- [8] Afzal, M Z, Zhang H, He H K, et al. Periodate-driven efficient degradation of diverse pharmaceuticals with iodine-doped MnO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,499:155917.
- [9] Pu Y C D, Han J G, Guo H, et al. Degradation of emerging contaminants in water by a novel non-thermal plasma/periodate advanced oxidation process: Performance and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024,483:149194.
- [10] Chen Y, Yuan X, Jiang L, et al. Insights into periodate oxidation of antibiotics mediated by visible-light-induced polymeric carbon nitride: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457:141147.
- [11] Yao B, Zhou Y Y. Enhanced degradation of sulfathiazole by ionizing radiation activated persulfate and periodate: Performances and mechanisms [J]. *Environmental Chemical Engineering Journal*, 2024, 496:154284.
- [12] Guo D L, Yao Y, You S J, et al. Ultrafast degradation of micropollutants in water via electro-periodate activation catalyzed by nanoconfined Fe₂O₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309:121289.
- [13] Lin J, Hu Y, Xiao J, et al. Enhanced diclofenac elimination in Fe (II)/peracetic acid process by promoting Fe (III)/Fe (II) cycle with ABTS as electron shuttle [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,420:129692.
- [14] Carlos T D, Bezerra L B, Vieira M M, et al. Fenton-type process using peracetic acid: Efficiency, reaction elucidations and ecotoxicity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,403:123949.
- [15] Xiao Y, Xiong L, Xu Y, et al. Elimination of bisphenol A with visible light-enhanced peroxy disulfate activation process mediated by Fe³⁺-nitritotriacetic acid complex [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,440:129780.
- [16] Ahile U J, Wuana R A, Itodo A U, et al. A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,710:134872.
- [17] Caregnato P, David gara P M, Bosio G N, et al. Theoretical and experimental investigation on the oxidation of gallic acid by sulfate radical anions [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008,112 (6):1188-1194.
- [18] Hou Y, Fu Q, Zhong H J, et al. High-performance plastic-derived metal-free catalysts for organic pollutants degradation via Fenton-like reaction [J]. *Science of the Total Environment*, 2024,916:170185.
- [19] Liu Y, Qiu T, Wu Y, et al. Remediation of soil contaminated with

- ibuprofen by persulfate activated with gallic acid and ferric iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,426:127653.
- [20] Wang G, Qin J, Feng Y, et al. Sol-gel synthesis of spherical mesoporous high-entropy oxides [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020,12(40):45155-45164.
- [21] Pan T, Wang Y, Yang X, et al. Gallic acid accelerated BDE47 degradation in PMS/Fe (III) system: Oxidation intermediates autocatalyzed redox cycling of iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,384:123248.
- [22] Dong H, Qiang Z, Hu J, et al. Accelerated degradation of iopamidol in iron activated persulfate systems: Roles of complexing agents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,316:288-295.
- [23] Ahile U J, Wuana R A, Itodo A U, et al. A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,710:134872.
- [24] Jin Y, Wang X, Sun S P, et al. Hydroxyl and sulfate radicals formation in UVA/FeIII-NTA/S₂O₈²⁻ system: Mechanism and effectiveness in carbamazepine degradation at initial neutral Ph [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,368:541-552.
- [25] Liu F, Li Z, Dong Q, et al. Catalyst-free periodate activation by solar irradiation for bacterial disinfection: Performance and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(7):4413-4424.
- [26] Zhu Y C, Wang F, Zhou B H, et al. Photo-assisted Fe²⁺ modified molybdenum disulfide activated potassium persulfate to degrade sulfadiazine: Insights into the degradation pathway and mechanism from density functional theory [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,435:134904.
- [27] Lou J, An J T, Wang X Y, et al. A novel DBD/VUV/PMS process for efficient sulfadiazine degradation in wastewater: Singlet oxygen-dominated nonradical oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,461:132650.
- [28] Yuan Y L, Wang W Y, Nie M H, et al. Visible light-mediated activation of periodate for bisphenol A degradation in the presence of Fe³⁺ and gallic acid at neutral pH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,479:147541.
- [29] Ling C, Wu S, Han J A, et al. Sulfide-modified zero-valent iron activated periodate for sulfadiazine removal: Performance and dominant routine of reactive species production [J]. *Water Research*, 2022,220:118676.
- [30] Tang H L, Xu Y, Tang W P, et al. Palygorskite supported nanometer spherical Fe₂O₃ composite as an effective photocatalyst for peroxymonosulfate activation: Promotion of the Fe(III)/Fe(II) cycle by photogenerated electrons under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,496:154055.
- [31] Zeng H P, Chen Y, Xu J X, et al. Iron-based materials for activation of periodate in water and wastewater treatment processes: The important role of Fe species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482:148885.
- [32] Chen Y Q, Liu L, Wei J, et al. Iron-based materials for activation of periodate in water and wastewater treatment processes: The important role of Fe species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,492:152171.
- [33] Yin J L, Zhang H, Luo M F, et al. Regulating the dominant reactive oxygen species from Fe(IV)-oxo to ¹O₂ by deprotonation of Fe(IV)-oxo in electro-Fe(II)/periodate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,479:154896.
- [34] He L, Lv L, Pillai S C, et al. Efficient degradation of diclofenac sodium by periodate activation using Fe/Cu bimetallic modified sewage sludge biochar/UV system [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,783:146974.
- [35] 吴承梓,张巍,万彦涛,等. 盐酸羟胺/铁基 MOFs/过硫酸盐体系降解磺胺嘧啶 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(6):2685-2697.
- Wu C Z, Zhang W, Wan Y T, et al. Degradation of sulfadiazine by hydroxylamine hydrochloride/iron-based MOFs/persulfate system [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(6):2685-2697.
- [36] Tang S, Zhu E, Zhai Z, et al. Visible light-mediated activation of periodate for bisphenol a degradation in the presence of Fe³⁺ and gallic acid at neutral pH [J]. *Chemosphere*, 2023,319:138025.
- [37] Haag W R, Gassman E. Singlet oxygen in surface waters-Part I: Furfuryl alcohol as a trapping agent [J]. *Chemosphere*, 1984,13(5/6): 631-640.
- [38] Zhang Y M, Nie S H, Nie M H, et al. Remediation of sulfathiazole contaminated soil by peroxymonosulfate: Performance, mechanism and phytotoxicity [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,830:154839.
- [39] 辛丽红,晏彩霞,聂明华,等. 微量铜离子联合碳酸氢盐类芬顿体系降解水中双酚 A [J]. *中国环境科学*, 2023,43(3):1186-1196.
- Xin L H, Yan C X, Nie M H, et al. Degradation of bisphenol A in water by trace copper ions combined with bicarbonate-based Fenton system [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(3):1186-1196.
- [40] Liu F, Hou Y, Wang S, et al. Periodate activation by pyrite for the disinfection of antibiotic-resistant bacteria: Performance and mechanisms [J]. *Water Research*, 2023,230:119508.
- [41] 张悦,袁玉龙,晏彩霞,等. 水葫芦生物炭联合高碘酸盐高效降解水中磺胺嘧啶 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(7):3767-3779.
- Zhang Y, Yuan Y L, Yan C X, et al. Efficient removal of sulfadiazine by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biochar combined with periodate in water [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(7):3767-3779.
- [42] Liu J G, Jiang S J, Chen D D, et al. Activation of persulfate with biochar for degradation of bisphenol A in soil [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,381:122637.
- [43] Zhang X, Kamali M, Uleners T, et al. UV/TiO₂/periodate system for the degradation of organic pollutants-Kinetics, mechanisms and toxicity study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,449:137680.
- [44] Cui Q T, Zhang M, Chen M, et al. Comparative studies of sulfadiazine sodium degradation performance and mechanisms in the systems of persulfate with and without activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,483:149356.
- [45] An Q, Chen D Z, Qin P, et al. Research progress of biochar activation technology and biochar catalyst [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(10):4720-4735.
- [46] Xu L, Xu C, Zhao M R, et al. Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides [J]. *Water Research*, 2008,42(20): 5038-5044.
- [47] Zhu S, Li X, Kang J, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,53(1):307-315.
- [48] Cai H, Zou J, Lin J, et al. Sodium hydroxide-enhanced acetaminophen elimination in heat/ peroxymonosulfate system: production of singlet oxygen and hydroxyl radical [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,429:132438.
- [49] Liu J G, Jiang S J, Chen D D, et al. Activation of persulfate with biochar for degradation of bisphenol A in soil [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,381:122637.
- [50] Madej-Knysak D, Adamek E, Baran W. Biodegradation of Photocatalytic Degradation Products of Sulfonamides: Kinetics and Identification of Intermediates [J]. *International Journal of Molecular Sciences*. 2024,25,6688.
- [51] Guo R, Qi Y, Li B, et al. Efficient degradation of alkyl imidazole ionic liquids in simulated sunlight irradiated periodate system: Kinetics, reaction mechanisms and toxicity evolution [J]. *Water Research*, 2022,226:119316.
- [52] 彭程,邱隆慧,晏彩霞,等. 太阳光联合高碘酸盐降解水中新污染物卡马西平 [J]. *环境科学学报*, 2024,44(7):95-103.
- Peng C, Qiu L H, Yan C X, et al. Degradation of carbamazepine by periodate combined with solar light in water [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024,44 (7):95-103.
- [53] Zhou J, Ma F, Guo H, et al. Activate hydrogen peroxide for efficient tetracycline degradation via a facile assembled carbon-based composite: Synergism of powdered activated carbon and ferrous oxide nanocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020,269:118784.

作者简介: 梁卉(1999-),女,广东肇庆人,江西师范大学硕士研究生,主要从事环境污染与防治研究.893152035@qq.com.