洪 晓,赵世荣,钱雅洁.UV 活化高碘酸盐降解合成尿液中药物类污染物的效能与机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5509-5516.
Hong X, Zhao S R, Qian Y J. The efficiency and mechanism of UV-activated periodate for degradation of pharmaceutically active compounds in synthetic urine [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5509-5516.

UV 活化高碘酸盐降解合成尿液中药物类污染物的效能与机制

洪 晓,赵世荣,钱雅洁* (东华大学环境科学与工程学院,上海 201620)

摘要：构建了紫外活化高碘酸盐(PI, IO_4^-)的 UV/PI 体系(UV(10W 低压,峰值在 254nm),PI (5mmol/L)),并考察了该体系在尿液中降解药物的效能.结果表明,所选的 12 种药物类污染物(PhACs)在 10min 的去除率达到 60%以上;在此基础上,进一步评估了尿液基质对 UV/PI 体系降解污染物的影响.在新鲜尿液基质中,尿素和柠檬酸盐可与体系中的自由基反应,进而抑制 PhACs 的降解,速率常数 k_i 值较 UV/PI 体系减小了约 0.0083~0.0129s^{-1};而 Cl^-与自由基反应生成活性更低的活性氯物质(RCS)进而影响降解效率,速率常数 k_i 值减小了约 0.0015~0.0056s^{-1}.在水解尿液基质中,尿素和柠檬酸盐被水解为 NH_3 和 HCO_3^-,NH_3 和 HCO_3^-与自由基反生成活性氮物质(RNS)和 $CO_3^{\cdot-}$从而降解 PhACs,UV/PI 体系对 PhACs 的降解表现出显著的结构选择性.

关键词：高碘酸盐；高级氧化；自由基；药物类污染物
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5509-08

Efficiency and mechanism of UV-activated periodate for degradation of pharmaceutically active compounds in synthetic urine. HONG Xiao, ZHAO Shi-rong, QIAN Ya-jie* (College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5509~5516

Abstract：In this study, the UV activated periodate (PI, IO_4^-) system (UV/PI) was investigated to degrade PhACs in urine (UV(10W low pressure, peak at 254nm), PI (5mmol/L)), the results demonstrated that the degradation rate of 12 selected Pharmaceutically active compounds (PhACs) exceeded 60% at 10min; based on this, the influence of urine matrix on PhACs degradation was further studied. In fresh urine matrices, urea and citrate reacted with the radicals, inhibiting the degradation of PhACs, with the rate constant k_i decreasing by about 0.0083~0.0129s^{-1} compared to the UV/PI system. Meanwhile, Cl^- reacted with the radicals to form lower reactive chlorine species (RCS), which negatively affected the degradation efficiency, with the k_i decreasing by about 0.0015~0.0056s^{-1}. In hydrolyzed urine matrices, urea and citrate were hydrolyzed into NH_3 and HCO_3^-. Then, NH_3 and HCO_3^- reacted with the radicals to produce reactive nitrogen species (RNS) and $CO_3^{\cdot-}$, which further reacted with PhACs. UV/PI system exhibited significant structural selectivity for the degradation of PhACs.

Key words：periodate；advanced oxidation；radicals；pharmaceutically active compounds

我国药物类污染物(PhACs)的使用量持续增长,但目前的废水处理技术能力有限,导致排放到环境中的 PhACs 及其代谢产物不断增加[1].市政污水处理系统是控制 PhACs 进入环境的重要屏障,但污水处理系统主要针对常规污染物设计,对 PhACs 的去除效果有限,因此仍有大量 PhACs 经污水处理系统进入环境[2].PhACs 已在不同水环境中广泛检出,包括饮用水、地表水和地下水等,检出浓度范围在 ng/L~μg/L[3-4].其中,最常检测到的药物包括抗炎药、抗癫痫药、抗生素、β-阻滞剂以及脂质调节剂[5],因此源头控制这些药物的排放是削减药物进一步进入水环境的有效手段.绝大部分的 PhACs 以母体或代谢物形式随尿液和粪便排入城市废水中[6],但是排放量占比不到 1%的人类尿液,其中的药物含量却比城市废水中的药物高出 2~3 个数量级.具体来说,PhACs 中具代表性的布洛芬及环丙沙星分别以每年 45t 及 30t 的量随着尿液排入环境当中[7].据估计[8],约有 64%的药物通过尿液排放,而尿液中的药物有将近 60%未被代谢并保持其原有毒性.此外,将尿液直接作为肥料可能导致药物在土壤和农作物的富集,最终危害人体健康.直接对尿液中 PhACs 进行处理将最大限度的减少药物排放的危害,因此,寻找有效的技术处理尿液基质中的 PhACs 具有重大意义.

近年来,高级氧化法 (AOPs)已经被广泛应用于水体中有机微污染物的去除[9],而基于高碘酸

收稿日期：2025-03-16
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52370068)
* 责任作者, 教授, yqian@dhu.edu.cn

(periodate, PI, IO_4^-)的 AOPs 因其出色的氧化和消毒性能而备受科学家关注.与液态氧化剂(如次氯酸、过氧化氢和过氧乙酸)相比,固态的 PI 具有优异的化学稳定性,便于储存和长途运输.此外,碘酸盐(IO_3^-)作为 PI 的最终产物,比传统的氯消毒更安全[10-11].近年来的研究表明,PI 可通过光[12]、超声[13]、电[14]、金属材料[15]、碳材料[16]和过氧化氢[17]等活化.通过紫外(UV)活化 PI 由于不需要额外的化学品投加并兼具杀菌功能因此备受关注[18].

PI 可被紫外活化产生·OH 和 IO_3·进而降解微污染物[12].然而,目前关于 UV/PI 体系处理尿液基质中 PhACs 的研究仍罕有报道.而紫外(UV)照射被证实可直接电离有机化合物[19],可为 PhACs 处理工艺的创新性及效率提升做出一定的贡献.因此,本研究选择不同结构的 PhACs(雌激素类、磺胺类、乙胺嘧啶类、三环类、喹诺酮类及苯乙胺衍生物)作为特征污染物,探讨了 UV/PI 对 PhACs 的降解效能.但由于真正的尿液是一种非常复杂的基质,其中污染物的比例会不断发生变化,处理难度较大[20].本研究通过模拟真实尿液中的基质,考察了 UV/PI 体系对合成尿液中 PhACs 的降解情况,并对不同尿液基质的影响进行初步评估,最后讨论了 UV/PI 体系对 PhACs 降解的有效性及结构选择性,以期为真实尿液中 PhACs 的降解提供理论依据及技术支撑.

1 实验方法

1.1 材料与试剂

高碘酸钠(PI)、尿素(CH_4N_2O)、氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na_2SO_4)、氯化钾(KCl)、氨水($NH_3·H_2O$)、氯化镁($MgCl_2$)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、磷酸(H_3PO_4)、二水合氯化钙($CaCl_2·H_2O$)、碳酸氢铵(NH_4HCO_3)、二水合柠檬酸钠($Na_3Citrate_2·H_2O$)和硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)由中国国药集团提供.恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)、环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)、雌酮(estrone, E1)、雌二醇(estradiol, E2)、雌三醇(estriol, E3)、炔雌醇(ethinylestradiol, EE2)、苯甲酸(benzoic acid, BA)、苯酚(phenol, PhOH)、双酚 A (bisphenol A, BPA)、甲氧苄啶(trimethoprim, TMP)、卡马西平(carbamazepine, CBZ)、硝基苯(nitrobenzene, NB)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMX)、文拉法辛(venlafaxine, VFA)、甲硝唑(metronidazole, MNZ)和奥硝唑(ornidazole, ONZ)购自 Sigma-Aldrich 公司.甲醇和乙腈购自上海安谱实验科技股份有限公司.所有试剂至少为分析纯,无需进一步纯化.实验用水采用 Milli-Q 纯化系统 (18.2mΩ·cm)所制备的超纯水.

1.2 合成尿液的配置

由于新鲜尿液随储存时间增加,尿液中的部分物质会发生水解,因此以水解尿液模拟了存储后尿液,以探讨不同情况下尿液的降解性能.本研究配置了两种类型的合成人类尿液(表 1),分别为新鲜尿液(pH=6)和水解尿液(pH=9)[6].两者除了 pH 值不同外,新鲜尿液中的尿素和柠檬酸盐被水解尿液中的氨水和碳酸氢铵所取代.合成尿液的 pH 值用 NaOH 和 H_3PO_4 调节,对照组使用 10mmol/L 的磷酸缓冲溶液(PB)调节.

表 1 合成新鲜尿液和水解尿液基质的组成

Table 1 Composition of synthetic fresh urine and hydrolyzed urine

物种	MW(g/mol)	浓度(mol/L)	
		新鲜尿液	水解尿液
尿素	60.06	0.25	-
氯化钠	58.44	0.044	0.06
硫酸钠	142.04	0.015	0.015
氯化钾	74.55	0.04	0.04
氨水	35.04	-	0.25
氯化镁	95.21	0.004	-
磷酸二氢钠	119.98	0.02	0.0136
二水合氯化钙	147.02	0.004	-
碳酸氢铵	79.06	-	0.25
二水合柠檬酸钠	294.1	0.0027	-
pH 值	-	6	9

1.3 实验方法

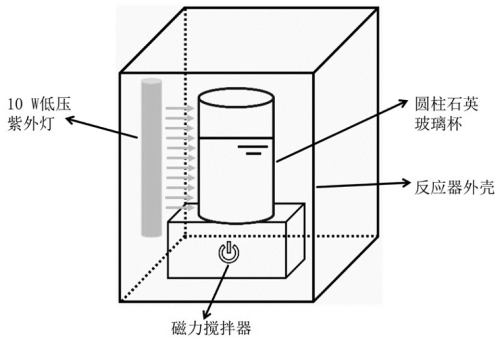


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental setup

如图 1 所示,将 1.0mL PI (5mmol/L)溶液加入目标水基质中(100mL),在带有磁力搅拌器(200r/min)

的圆柱形石英反应器(200mL)中建立 UV/PI 体系,紫外灯(10W 低压紫外灯,254nm)在使用前预热 10min.其中,污染物 PhACs 的初始浓度均为 10μmol/L,合成尿液的 pH 值用 NaOH 和 H_3PO_4 调节,对照组则使用 10mmol/L 的磷酸缓冲溶液(PB)调节.每隔一定时间间隔取样后立即用硫代硫酸钠猝灭,然后进行分析.在水基质背景影响实验中,还需加入过量的共存物质(Cl^-、HCO_3^-、NH_3、尿素和柠檬酸钠).所有实验取 3 个平行样.

1.4　分析方法

实验中 PhACs 的浓度通过配有 C18 色谱柱(4.6mm×250mm,5μm)和紫外检测器的高效液相色谱(1260II,安捷伦,美国)测量,具体的测试条件见表 2.使用 pH 计测定溶液 pH 值(FE28k,梅特勒托多利,瑞士).

表 2　PhACs 的液相色谱测定条件

Table 2　Liquid chromatography test conditions for PhACs

药物	缩写名称	流动相	进样量(μL)	波长(nm)	流速(mL/min)
炔雌醇/雌酮/雌二醇/雌三醇	EE2/E1/E2/E3	乙腈/水(60:40*V/V*)	30	280	1
磺胺甲噁唑	SMX	乙腈/0.1% 乙酸(45:55*V/V*)	20	268	1
卡马西平	CBZ	乙腈/水(80:20*V/V*)	5	286	1
苯甲酸	BA	甲醇/0.1% 乙酸(60:40*V/V*)	30	230	1
双酚 A	BPA	乙腈/水(70:30*V/V*)	20	210	1
硝基苯	NB	甲醇/水(30:70*V/V*)	20	254	1
苯酚	PhOH	甲醇/水(30:70*V/V*)	20	278	1
恩诺沙星	ENR	乙腈/0.3% 磷酸(15:85*V/V*)	20	278	1
环丙沙星	CIP	乙腈/0.1% 甲酸(20:80*V/V*)	20	277	1
甲硝唑	MNZ	乙腈/水(20:80*V/V*)	10	316	1
奥硝唑	ONZ	甲醇/水(20:80*V/V*)	30	318	1
甲氧苄啶	TMP	乙腈/0.1% 甲酸(30:70*V/V*)	20	270	1
文拉法辛	VFA	甲醇/0.1% 甲酸 & 2mM 乙酸铵(60:40*V/V*)6:4	10	226	0.3

以上 PhACs 的数据处理方式为外标法,即通过测量已知浓度的标准品作出标准曲线以确定样品中目标物质浓度的定量分析方法,数据表达方式为样品的浓度值,单位为 μmol/L.

2　结果与讨论

2.1　UV/PI 体系去除 PhACs 的效能

如图 2 所示,所选的 12 种 PhACs 在 10min 的去除率达到 60%以上,这表明 UV/PI 体系对 PhACs 具有广泛的降解能力.此外,该体系对喹诺酮类药物(恩诺沙星和环丙沙星)的降解效率高于硝基咪唑类药物(奥硝唑和甲硝唑).UV 对 PI 的活化可分为起始、衍生和终止三个阶段(表 3)[19].其中·OH 和 IO_3·被认为是主要参与污染物降解的活性物种,·OH 作为非选择性自由基,可通过羟基化、脱氢和去电子 3 种途径与 PhACs 反应[20].·OH 的氧化还原电势约为 1.9~2.7V,且被证明可与多种药物快速反应(k=10^8~10^{10}L/(mol·s))[21],故 UV/PI 体系表现出来的结构选择性可能是由于 IO_3·引起,这将在 2.4 节中详细讨论.

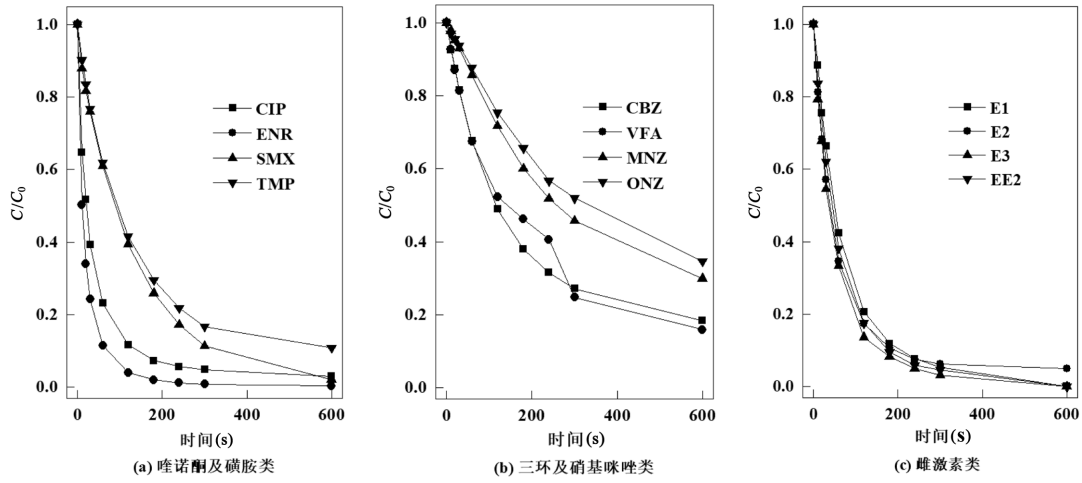


图 2　UV/PI 体系对 PhACs 降解的效能

Fig.2　The efficiency of PhACs degradation by UV/PI

表 3 高碘酸盐的光解反应过程

Table 3 The photolytic reaction process of periodate

反应阶段	反应式[19]
起始阶段	$IO_4^- + hv \rightarrow IO_3\cdot + O^-$
	$IO_4^- + hv \rightarrow IO_3^- + O(3P)$
	$O\cdot^- + H_2O \rightarrow \cdot OH + OH^-$
衍生阶段	$O(3P) + O_2 \rightarrow O_3$
	$IO_4^- + \cdot OH \rightarrow IO_4\cdot + OH^-$
	$IO_4^- + IO_3\cdot \rightarrow IO_4\cdot + IO_3^-$
	$O_3 + IO_3\cdot \rightarrow IO_4\cdot + O_2$
终止阶段	$2\cdot OH \rightarrow H_2O_2$
	$2IO_3\cdot \rightarrow I_2O_6$
	$I_2O_6 + H_2O \rightarrow IO_4^- + IO_3^- + 2H^+$

2.2 UV/PI 体系对模拟新鲜尿液中 PhACs 的去除效能

PhACs 在 UV/PI 体系中的降解包括直接光解和间接光解两部分:

$$k_{obs} = k_d + k_i$$

式中:k_{obs} 为表观伪一级降解速率常数,s^{-1};k_d 为测量到的伪一级直接光解速率常数,s^{-1};k_i 为间接光解速率常数,s^{-1}.

表 4 PhACs 在不同基质中的直接光解速率常数

Table 4 The direct photolysis rate constants of PhACs in different substrates

物质	k_d(PB6)	k_d(新鲜尿液)	k_d(PB9)	k_d(水解尿液)
恩诺沙星(ENR)	0.0018	0.0011	0.0033	0.0018
环丙沙星(CIP)	0.0008	0.0006	0.0014	0.0006
炔雌醇(EE2)	0.00006	0.0005	0.0002	0.0003
雌酮(E1)	0.0021	0.0022	0.0021	0.0012
雌二醇(E2)	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002
雌三醇(E3)	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002
甲氧苄啶(TMP)	0	0	0	0
卡马西平(CBZ)	0	0	0	0
文拉法辛(VFA)	0	0	0	0
磺胺甲噁唑(SMX)	0.0076	0.0074	0.0028	0.0033
甲硝唑(MNZ)	0.0002	0.0002	0.0002	0.0031
奥硝唑(ONZ)	0.0002	0.0002	0.0002	0.0028

合成尿液对 PhACs 的直接光解没有显著影响(表 4),这可能由于模拟尿液基质在 254nm 处的吸收较低.恩诺沙星、环丙沙星和磺胺甲噁唑可被快速光解而卡马西平、甲氧苄啶和文拉法辛不可被光解.中性的磺胺甲噁唑比阴离子形式的光解更快,而恩诺沙星和环丙沙星相反,这种光化学的 pH 依赖性可能与其官能团有关[6].特别是硝基咪唑类药物(奥硝唑和甲硝唑)在水解尿液的光解速率远高于其在 PB 基质下的光解速率常数,这将在 2.3 节中详细讨论.

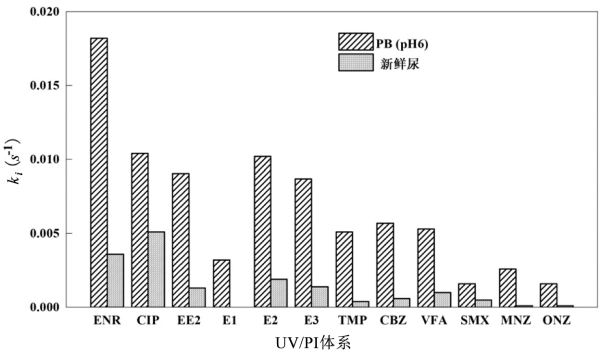


图 3 UV/PI 体系对新鲜尿液中 PhACs 的降解效能

Fig.3 The degradation efficiency of PhACs by UV/PI in fresh urine

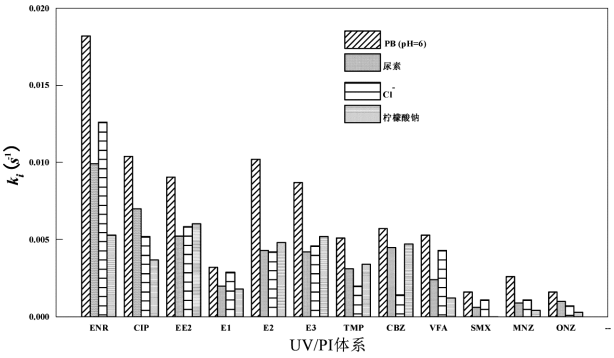


图 4 新鲜尿液中的单一基质对 UV/PI 体系降解 PhACs 效能的影响

Fig.4 The effect of matrix on the efficiency of PhACs degradation by UV/PI in fresh urine

如图 3 所示,UV/PI 体系在新鲜尿液中的效能被明显抑制.其中,奥硝唑和甲硝唑的降解几乎被完全抑制而恩诺沙星和环丙沙星的降解并未被完全抑制,这表明该体系在新鲜尿液基质中可能生成了某种具有选择性氧化能力的活性物种.进一步研究了新鲜尿液中的单一基质对 UV/PI 体系的影响,尿素、Cl^-和柠檬酸钠的加入均抑制了 PhACs 的降解(图 4).目前已有大量文献报道·OH 和 IO_3·作为 UV/PI 体系的主要活性物种降解体系中的微污染物[22-24],其中·OH 与尿素和柠檬酸盐的二阶速率常数分别为 7.9×10^5L/(mol·s)和 2.4×10^8L/(mol·s)[25],故尿素和柠檬酸钠对 UV/PI 体系中的自由基具有较强的猝灭作用,反应速率常数 k_i 值减小了约 0.0083~0.0129s^{-1}.当溶液中存在 Cl^-时,Cl^-将竞争地消耗·OH 和 IO_3·进而生成活性氯物种 (RCS)(式(1)-(4))[16].有研究表明 RCS 对 PhACs 的反应低于·OH,例如,Cl 和 Cl_2^-与炔雌醇的反应速率常数分别为 2.08×10^9L/(mol·s)和 1×

10^7L/(mol·s),而·OH 与炔雌醇的反应速率常数为 9.8×10^9L/(mol·s)[26],因此,Cl^-也对 UV/PI 体系降解 PhACs 产生抑制作用,速率常数 k_i 值减小了约 0.0015~0.0056s^{-1}.尽管由于 Cl^-的添加导致·OH 的消耗,但也存在·OH 的快速再生过程($ClOH^{\cdot-}\rightarrow Cl^- + \cdot OH$, $k=6.1\times10^9$L/(mol·s))[27],故·OH 和 RCS 共同参与了新鲜尿液中 PhACs 的降解.

$$\cdot OH + Cl^- \rightarrow ClOH^{\cdot-} \quad (1)$$

$$IO_3\cdot + Cl^- \rightarrow IO_3^- + Cl\cdot \quad (2)$$

$$ClOH^{\cdot-} + H^+ \rightarrow \cdot Cl + H_2O \quad (3)$$

$$ClOH^{\cdot-} + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\cdot-} + OH^- \quad (4)$$

2.3　UV/PI 体系在模拟水解尿液中去除 PhACs 的效能

如图 5 所示,UV/PI 体系在水解尿液中的效能被明显抑制且抑制效果强于新鲜尿液.相比新鲜尿液,水解尿液中的尿素和柠檬酸钠被水解为 HCO_3^-和 NH_3. pH 值升高会导致 PhACs 以负电形式存在的比例增加,而 RCS 对富电子物质有更高的反应性[28],故 Cl^-在 PB9 基质中的抑制作用小于在 PB6 基质中(图 6).与 Cl^-类似,HCO_3^-可与·OH 和 IO_3·反应生成 $CO_3^{\cdot-}$(式(5)~(7)).据报道,$CO_3^{\cdot-}$在 pH8.4 时的氧化还原电位为 1.63V[29],这表明其具有中等氧化能力.对于环丙沙星和文拉法辛,HCO_3^-的加入促进了其在 UV/PI 体系中的降解,这可能是由于高的 $CO_3^{\cdot-}$稳态浓度抵消了比·OH 弱的反应性.一方面硝基咪唑类药物带有强吸电子基团 (−NO_2 和−Cl),另一方面奥硝唑和甲硝唑在 pH9 下带负电并排斥 $CO_3^{\cdot-}$,故 HCO_3^-的加入几乎完全抑制了奥硝唑和甲硝唑的降解.

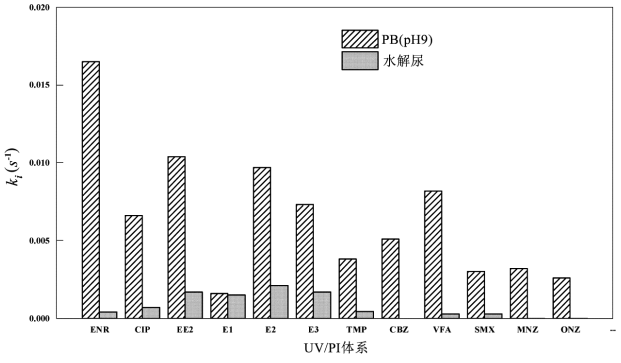


图 5　UV/PI 体系对水解尿液中的 PhACs 降解效能

Fig.5　The degradation efficiency of PhACs by UV/PI in hydrolyzed urine

$$\cdot OH + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\cdot-} + H_2O \quad (5)$$

$$\cdot OH + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{\cdot-} + HO^- \quad (6)$$

$$IO_3\cdot + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\cdot-} + IO_3^- + H^+ \quad (7)$$

$$NH_3 + \cdot OH \rightarrow \cdot NH_2 + H_2O \quad (8)$$

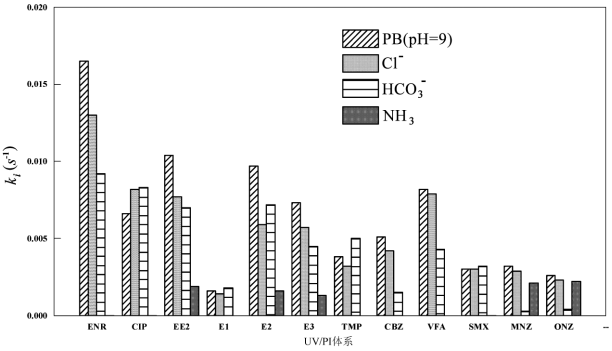
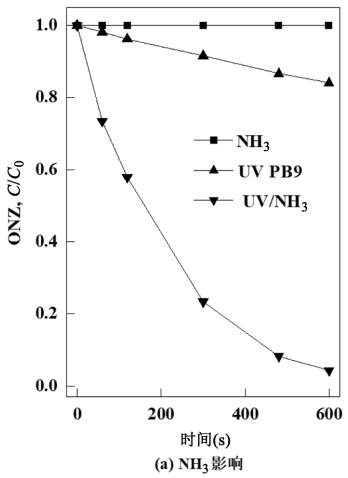


图 6　水解尿液中的单一基质对 UV/PI 降解 PhACs 效能的影响

Fig.6　The effect of matrix on the efficiency of PhACs degradation by UV/PI in hydrolyzed urine

NH_3 对 UV/PI 体系的抑制效果明显高于 Cl^-和 HCO_3^-,而对硝基咪唑类药物的影响较小.NH_3 与·OH 反应生成·NH_2(式(8)),而·NH_2(活性氮物种,RNS)是一种较弱的氧化剂并对富电子芳香部位具有相对较高的选择性[30].特别地,水解尿液中的奥硝唑或甲硝唑在未添加 PI 时的紫外照射下发生了明显的降解,故本研究对水解尿液中的单一基质对其降解的影响进行了研究.如图 7 所示,单独的 NH_3 无法降解奥硝唑而其在 UV 活化下可快速降解奥硝唑,UV/Cl^-和 UV/HCO_3^-下奥硝唑的降解效率与奥硝唑在 PB9 中的降解效率一致,这些结果共同表明水解尿液中的奥硝唑被降解是由于 UV 对 NH_3 的活化,然而,UV 对 NH_3 活化的机制目前尚不清楚.值得注意的是,HCO_3^-对 UV/NH_3 体系抑制作用强于 Cl^-,这一结果与 RCS 和 $CO_3^{\cdot-}$对奥硝唑的反应性相一致(图 6),因此 UV 对 NH_3 活化可能是基于 RNS 的 AOPs.



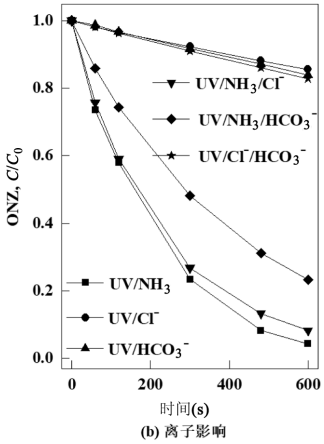


图 7 水解尿液中的单一基质对 ONZ 降解的影响

Fig.7 The effect of on ONZ degradation matrix in hydrolyzed urine

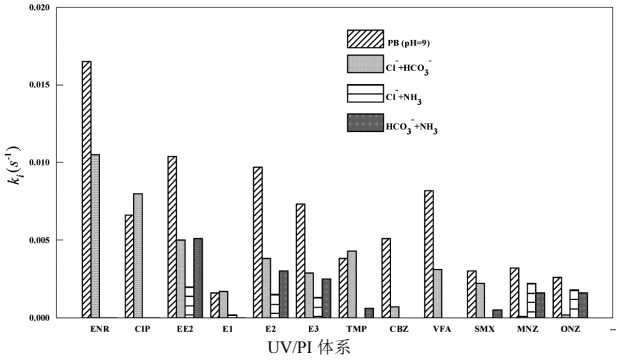


图 8 水解尿液中的混合基质对 UV/PI 降解 PhACs 效能的影响

Fig.8 The effect of mixed matrix on the efficiency of PhACs degradation by UV/PI in hydrolyzed urine

为了确定 UV/PI 体系在水解尿液基质中对污染物降解起主要贡献的活性物种,本研究对混合基质下 PhACs 的降解进行研究.如图 6 和 8 所示,当 Cl^- 和 HCO_3^-或 NH_3 混合时,PhACs 的降解效率与不加 Cl^-相似,表明 RCS 对药物的降解贡献较低;而对比 HCO_3^-和 NH_3 的单独和混合基质下 PhACs 的降解效率,混合基质下的 k_i 介于单独 HCO_3^-或 NH_3 基质下的 k_i,这表明 PhACs 的降解由 $CO_3^{\cdot-}$和 RNS 共同作用.

2.4 UV/PI 体系的结构选择性

根据先前的研究,·OH 与部分 PhACs 的反应速率常数($k_{\cdot OH\text{-}PPCPs}$)见表 5.由图 9 可知,PhACs 在 UV/PI 体系中的 k_i 与 $k_{\cdot OH\text{-}PPCPs}$ 有一定的相关性.例如,环丙沙星和炔雌醇与·OH 的反应速率常数分别为 2.1×10^{10} 和 9.8×10^9 L/(mol·s),远高于 $k_{\cdot OH\text{-}ONZ}$(2.6×10^9 L/(mol·s)),相应环丙沙星和炔雌醇在 UV/PI 体系中的降解速率也远高于奥硝唑.特别地,甲氧苄啶和卡马西平与·OH 的反应速率常数与雌二醇的大致相同而它们的降解效率远不及雌二醇,这可能是由于 IO_3·对污染物结构的选择性.对 IO_3·而言,已有研究表明其通过电子转移的方式去除污染物,故 IO_3·对富电子物质具有特异性[33].Djaballah 等[22]建立基于自由基的动力学模型并通过实验证明·OH 和 IO_3·在氯唑黑的降解中起关键作用,计算出·OH 和 IO_3·的贡献分别为 79%和 21%.由于·OH 和 IO_3·共同参与 PhACs 的降解,因此 UV/PI 体系表现出广谱性和一定的结构选择性,与 UV/PAA 体系相似[36].虽相较于以·OH 为主要活性物质的 UV/H_2O_2 体系活性偏低[37],但是·OH 的选择性低也会导致其相对选择性氧化技术更容易收到水基质的影响,UV/PI 依托生成的·OH 及 IO_3·对污染物进行降解,且对水质离子的抗干扰能力会更强.

表 5 不同 PhACs 与·OH 的反应速率常数

Table 5 The rate constants for the reaction of different PhACs with ·OH

PhACs	$k_{\cdot OH\text{-}PhACs}$[L/(mol·s)]
环丙沙星(CIP)[31]	2.1×10^{10}
炔雌醇(EE2)[26]	9.8×10^9
雌二醇(E2)[26]	8.5×10^9
磺胺甲噁唑(SMX)[26]	6.3×10^9
卡马西平(CBZ)[26]	8.8×10^9
硝基苯(NB)[32]	4.0×10^9
甲硝唑(MNZ)[27]	3.5×10^9
奥硝唑(ONZ)[27]	2.6×10^9
甲氧苄啶(TMP)[27]	8.5×10^9
文拉法辛(VFA)[27]	8.6×10^9
双酚 A(BPA)[27]	8.7×10^9

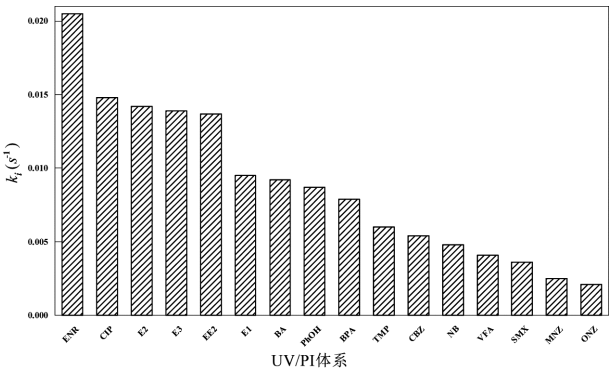


图 9 UV/PI 体系中不同 PhACs 的间接光解速率常数

Fig.9 The indirect photolysis rate constants of different PhACs by UV/PI

3　结论

3.1　UV/PI 体系生成了·OH 和 IO_3·,可将本研究所选 12 种 PhACs 在 10min 内去除超 60%,该体系同时具有·OH 的广谱性和 IO_3·的结构选择性.

3.2　在尿液基质中,·OH 和 IO_3·被猝灭或被转化为低反应性的活性物种(RCS、RNS 和 CO_3·$^-$),使得 UV/PI 体系处理效率远低于纯水基质中的处理效率.

3.3　对新鲜尿液基质而言,·OH 和 RCS 共同参与了 PhACs 的降解,对含有富电子基团的药品的选择性较高.

3.4　对水解尿液基质而言,NH_3 是影响去除效率的主要抑制物种,CO_3·$^-$和 RNS 共同参与了 PhACs 的降解,特别地,NH_3 对硝基咪唑类药物的影响较低.

参考文献：

[1] Richardson S D, Kimura S Y. Water analysis: Emerging contaminants and current issues [J]. Analytical Chemistry, 2020,92(1):473−505.

[2] Calero−Cáceres W, Melgarejo A, Colomer−Lluch M, et al. Sludge As a potential important source of antibiotic resistance genes in both the bacterial and bacteriophage fractions [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(13):7602−7611.

[3] Zhang T, Li B. Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011,41(11):951−998.

[4] Hughes S R, Kay P, Brown L E. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems [J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(2):661−677.

[5] Yan S, Song W. Photo−transformation of pharmaceutically active compounds in the aqueous environment: A review [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014,16(4):697−720.

[6] Zhang R, Sun P, Boyer T H, et al. Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H_2O_2, and UV/PDS [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(5):3056−3066.

[7] Winker M, Faika D, Gulyas H, et al. A comparison of human pharmaceutical concentrations in raw municipal wastewater and yellowwater [J]. Science of The Total Environment, 2008,399(1): 96−104.

[8] Lienert J, Bürki T, Escher B I. Reducing micropollutants with source control: substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine [J]. Water Science and Technology, 2007,56(5):87−96.

[9] Zhao J, Shang C, Yin R. A high−radical−yield advanced oxidation process coupling far−UVC radiation with chlorinated cyanurates for micropollutant degradation in water [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(47):18867−18876.

[10] Peng J, Zhou P, Zhou H, et al. Removal of phenols by highly active periodate on carbon nanotubes: A mechanistic investigation [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(29):10804−10815.

[11] Lee J, von Gunten U, Kim J H. Persulfate−Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(6):3064−3081.

[12] Chia L H, Tang X, Weavers L K. Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4−chlorophenol in acidic solution [J]. Environmental Science & Technology, 2004,38(24): 6875−6880.

[13] Hamdaoui O, Merouani S. Improvement of sonochemical degradation of Brilliant blue R in water using periodate ions: Implication of iodine radicals in the oxidation process [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017,37:344−350.

[14] Luo M, Zhang H, Shi Y, et al. Electrochemical activation of periodate with graphite electrodes for water decontamination: Excellent applicability and selective oxidation mechanism [J]. Water Research, 2023,240:120128.

[15] Niu L, Lin J, Chen W, et al. Ferrate(VI)/periodate system: Synergistic and rapid oxidation of micropollutants via periodate/Iodate−modulated Fe(IV)/Fe(V) intermediates [J]. Environmental Science & Technology, 2023,57(17):7051−7062.

[16] He L, Yang C, Ding J, et al. Fe, N−doped carbonaceous catalystactivating periodate for micropollutant removal: Significant role of electron transfer [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 303:120880.

[17] Kim Y, Lee H, Oh H, et al. Revisiting the oxidizing capacity of the periodate–H_2O_2 mixture: Identification of the primary oxidants and their formation mechanisms [J]. Environmental Science& Technology, 2022,56(9):5763−5774.

[18] Augsburger N, Rachmadi A T, Zaouri N, et al. Recent Update on UV Disinfection to Fulfill the Disinfection Credit Value for Enteric Viruses in Water [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(24): 16283−16298.

[19] Chen C, Jiang D, Li H. UV photoionization ion mobility spectrometry: Fundamentals and applications [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1077:1−13.

[20] Cotillas S, Lacasa E, Sáez C, et al. Removal of pharmaceuticals from the urine of polymedicated patients: A first approach [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,331:606−614.

[21] Merouani S, Hamdaoui O. UV/Periodate Advanced Oxidation Process: Fundamentals and Applications [M]//Applied Water Science. John Wiley & Sons, Ltd, 2021:215−248.

[22] Minakata D, Li K, Westerhoff P, et al. Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical(HO•) reaction rate constants [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(16):6220−6227.

[23] Wols B A, Hofman−Caris C H M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water [J]. Water Research, 2012,46(9):2815−2827.

[24] Djaballah M L, Merouani S, Bendjama H, et al. Development ofa free radical−based kinetics model for the oxidative degradation of chlorazol black in aqueous solution using periodate photoactivated process [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2021,408:113102.

[25] Zhang X, Yu X, Yu X, et al. Efficiency and mechanism of 2,4-dichlorophenol degradation by the UV/IO_4^- process [J]. Science ofThe Total Environment, 2021,782:146781.

[26] Tang X, Weavers L K. Decomposition of hydrolysates of chemical warfare agents using photoactivated periodate [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007,187(2):311-318.

[27] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O^- in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988,17(2):513-886.

[28] Sun P, Meng T, Wang Z, et al. Degradation of organic micropollutants in UV/NH_2Cl advanced oxidation process [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(15):9024-9033.

[29] Yang Y, Pignatello J J, Ma J, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(4):2344-2351.

[30] Guo K, Wu Z, Shang C, et al. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/Chlorine treatment in simulated drinking water [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(18):10431-10439.

[31] Zuo Z, Cai Z, Katsumura Y, et al. Reinvestigation of the acid–base equilibrium of the (bi)carbonate radical and pH dependence of its reactivity with inorganic reactants [J]. Radiation Physics andChemistry, 1999,55(1):15-23.

[32] Neta P, Maruthamuthu P, Carton P M, et al. Formation and reactivity of the amino radical [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1978, 82(17):1875-1878.

[33] An T, Yang H, Li G, et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010,94(3):288-294.

[34] Ashton L, Buxton G V, Stuart C R. Temperature dependence of the rate of reaction of OH with some aromatic compounds in aqueous solution. Evidence for the formation of a π-complex intermediate? [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995,91(11): 1631-1633.

[35] Lee H, Yoo H Y, Choi J, et al. Oxidizing capacity of periodate activated with iron-based bimetallic nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(14):8086-8093.

[36] Shao Y, Li S, Li T, et al. Degradation of emerging contaminants in synthetic hydrolyzed urine by UV/peracetic acid: Free radical chemistry, and toxicity analysis [J]. Environmental Pollution, 2024, 359:124557.

[37] Giannakis S, Hendaoui I, Jovic M, et al. Solar photo-Fenton and UV/H_2O_2 processes against the antidepressant venlafaxine in urban wastewaters and human urine. Intermediates formation and biodegradability assessment [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308:492-504.

作者简介：洪 晓(2001-),女,湖南衡阳人,东华大学硕士研究生,主要从事水污染控制理论与技术研究.发表论文 1 篇.18230527328@139.com.