谢祎林,董鲁钰,王云飞,等.新型 FeS@LH 材料的制备及其活化过二硫酸盐(PDS)降解吡虫啉(IMI)的效能和机制研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5525-5538.
Xie Y L, Dong L Y, Wang Y F, et al. Preparation of novel FeS@LH materials and their efficiency and mechanism of activation of imidacloprid (IMI) degradation by perdisulfite (PDS) [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5525-5538.

新型 FeS@LH 材料的制备及其活化过二硫酸盐(PDS)降解吡虫啉(IMI)的效能和机制研究

谢祎林[1],董鲁钰[1],王云飞[1],张 渺[1],胡志欣[1],王雪丽[1,2*] (1.长安大学水利与环境学院,旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,陕西 西安 710054；2.水利部旱区生态水文与水安全重点实验室,陕西 西安 710054)

摘要：合成了一种新型铁基纳米复合木质素水凝胶(FeS@LH),并将其应用于过二硫酸盐(PDS)的活化.通过材料表征,发现该木质素水凝胶独特的三维(3D)结构有助于硫化纳米零价铁颗粒(FeS 颗粒)的分散,增加 FeS 的暴漏位点.这种 3D 结构不仅为 FeS、PDS 和污染物提供了更多附着位点,还加速了 FeS 与 PDS 之间的电子转移,从而促进污染物降解.实验结果表明,FeS@LH 在 PDS 活化方面表现出优异性能,在 0.1g/L 催化剂和 1mmol/LPDS 的条件下,120min 内可完全降解 10mg/L 的吡虫啉(IMI).淬灭实验和电子自旋共振(ESR)光谱分析表明,在 FeS@LH/PDS 体系中,SO4·-和 OH·是 IMI 降解的主要活性物种.此外,FeS@LH 在存在无机阴离子和天然有机质(HA)的条件下仍能有效活化 PDS 降解 IMI.通过液质联用(UPLC-MS-MS)系统鉴定了 IMI 的降解产物,并提出了两种可能的降解路径.毒性预测结果表明,IMI 最终可转化为无毒产物.FeS@LH 在 3 次循环测试后仍能保持一定的降解效率,同时表现出较低金属浸出特性.研究结果为开发高效降解农药类污染物提供了新的思路.

关键词：木质素水凝胶；农药类污染物；过硫酸盐；降解
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5525-14

Preparation of novel FeS@LH materials and their efficiency and mechanism of activation of imidacloprid (IMI) degradation by perdisulfite (PDS).

XIE Yi-lin[1], DONG Lu-yu[1], WANG Yun-fei[1], ZHANG Miao[1], HU Zhi-xin[1], WANG Xue-li[1,2*] (1.Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region Ministry of Education, School of Water and Environment, Changan University, Xian 710054, China；2.Key Laboratory of Eco-hydrology and Water Security in Arid and Semi-arid Regions, Ministry of Water Resources, Changan University, Xian 710054, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5525~5538

Abstract：In this paper, a novel iron-based nanocomposite lignin hydrogel (FeS@LH) was synthesized and applied to the activation of perdisulfate (PDS). Through the characterization of the material, it is found that the unique three-dimensional (3D) structure of the lignin hydrogel is helpful to the dispersion of sulfide nano-zero-valent iron particles (FeS particles) and increase the leakage site of FeS. This three-dimensional structure not only provides more attachment sites for FeS, PDS and pollutants, but also accelerates the electron transfer between FeS and PDS, thus promoting the degradation of pollutants. The experimental results show that FeS@LH has excellent performance in PDS activation. Under the condition of 0.1g/L catalyst and 1mmol/L PDS, 10mg/L IMI (100mL) can be completely degraded in 120minutes. Quenching experiments and electron spin resonance (ESR) spectra show that $SO_4^{\cdot-}$ and OH· are the main active species for IMI degradation in FeS@LH/PDS system. In addition, FeS@LH can effectively activate PDS to degrade IMI in the presence of inorganic anions and natural organic matter (HA).The degradation products of IMI were identified by liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS-MS) system, and two possible degradation pathways were proposed. The toxicity prediction results show that IMI can eventually be converted into a non-toxic product. FeS@LH was able to maintain a certain degradation efficiency after three cycles of testing, while exhibiting low metal leaching characteristics. Study results provide new ideas for the development of efficient degradation of pesticide pollutants.

Key words：lignin hydrogel；pesticide pollutants；persulfate；degradation

吡虫啉(IMI)作为新烟碱类杀虫剂的重要成员,凭借其持久性强、神经毒性高、选择性作用机制好等优点,已成为全球使用范围最广、发展速度最快的杀虫剂之一[1-2].然而,IMI 的广泛使用有可能对生态系统和人类健康产生不利影响.IMI 的利用率低(低于 30%),在土壤中的半衰期较长,且在水中的溶解度高(0.58g/L,20°C)[3],其残留在各种水生环境中被频繁检出[4-5].全球地表水中 IMI 的残留浓度为 0.001~320μg/L,总体上超过了现有的水生生物保护水质准

收稿日期：2025-03-06
基金项目：国家重点研发计划项目(2020YFC1808300)
* 责任作者, 副教授, wxl0120@126.com

则[6-7].IMI 对非目标生物的亚致死毒性可导致生长和繁殖率降低、免疫功能受损、神经系统损伤、代谢平衡紊乱和 DNA 损伤等[8-9].因此,探索一种高效去除废水中 IMI 的策略显得尤为迫切.

基于过硫酸盐的高级氧化技术(PS-AOPs),是一种清洁且可高效处理难降解有机污染物的新型技术,因其具有氧化还原电位高、反应活性好、pH 值适应范围广等优势,受到了国内外学者的广泛关注[10-11].过硫酸盐(PS)自身氧化能力有限,需要经过活化产生高活性的 $SO_4^{\cdot-}$、OH·及 $^1O_2$ 等活性物质来实现污染物的高效降解.PS 的活化方式一般包括:热活化[12]、碱活化[13]、超声活化[14]、紫外光活化[15]、微波活化[16]、碳基材料活化[17]以及过渡金属离子活化[18]等.在众多活化方式中,过渡金属离子活化具有成本低、效率高以及环境污染小的优势,得到了广泛的应用[19].

非均相铁基催化材料因其优异的活化性能、低金属毒性和环保性,被广泛用于活化过硫酸盐降解有机污染物.但其在使用过程中存在易氧化、易团聚及形成铁污泥等缺点[20].FeS 是一种无毒的亚稳态矿物,由于其与硫元素有良好的亲和力和优异的还原力,对各种化学物质表现出优异的反应性能,已广泛应用于土壤和水污染处理[21-23].同时,相关研究表明,FeS 中缓慢溶解释放的 Fe^{2+}和表面结合的 Fe^{2+}可作为过二硫酸盐(PDS)活化的持续铁源,从而产生大量自由基;还原硫的存在可以调节溶液中 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)的循环,避免由于铁离子过量而导致硫酸根自由基的清除[24].利用 FeS 活化 PS 降解有机污染物的研究已有很多,如降解 2,4-二氯苯氧乙酸、对氯苯胺和四环素[25-27].虽然 FeS 的粒径越小,与污染物的接触面积越大,表面能越高,污染物的去除率越高,但随着粒径的减小,其团聚效应明显,这可能限制其在环境修复领域的应用[28].

木质素水凝胶(LH)独特的三维(3D)结构有利于分散过渡金属颗粒,使过渡金属颗粒最大限度暴露,从而可以防止其发生团聚[29].并且,LH 的 3D 结构可以为过渡金属颗粒、PS 和污染物提供更多的附着位点,加速过渡金属颗粒和 PS 之间的电子转移,促进污染物的降解[30].最重要的是 LH 可以有效吸附 PS 活化过程中从过渡金属颗粒中浸出的金属离子[31].因此在 PS 活化方面,LH 有着很大的研究潜力.Tan 等[32]利用 LH 的特殊 3D 网络结构,增强 nZVI/Ni 颗粒的分散性并最大化其活性位点的暴露,从而加速 PDS 活化和 BPA 降解.同样,本课题组 Dong 等[33]将 CuO/nZVI 负载到 LH 上,活性点位增多,PDS 活化加快,IMI 快速被降解,但是材料稳定性欠佳,3 次重复使用 IMI 降解效率仅为 40%.

基于此,本文在课题组前期研究的基础上,以 LH 为支撑材料,通过溶液浸泡还原法合成了一种新型的 FeS 改性 LH(FeS@LH),并用于活化 PDS 以降解 IMI.研究了催化剂用量、PDS 用量、初始 pH 值、共存离子及 FeS@LH 的重复使用性能等各种参数的影响.此外,通过化学淬灭实验、电子自旋共振(ESR)检测及降解中间产物分析,探讨了 FeS@LH/PDS 体系的活化机理及 IMI 降解机理.通过上述系统研究,将为铁基木质素水凝胶过硫酸盐活化材料的设计、制备及实际应用提供坚实的理论基础.

1 材料与方法

1.1 化学品与试剂

研究中使用的所有化学品均为分析纯,所有溶剂均为色谱纯.丙烯酰胺、木质素磺酸钠、N-N'亚甲基双丙烯酰胺、硫酸亚铁、过硫酸钠、硫化钠、高纯度 N2(纯度 99.999%)、乙腈、甲醇、硝酸钠、碳酸氢钠、叔丁醇等购自天津市大茂化学试剂厂,甲酸购自天津市富宇精细化工有限公司,马来酸酐购自西安福晨化学试剂有限公司,四甲基乙二胺购自上海展云化工有限公司,吡虫啉购自上海麦克林生化科技股份有限公司,腐殖酸购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

1.2 催化剂的制备

通过溶液浸泡还原法制备 LH,具体制备方法参照 Dong 的实验步骤[33].取 0.5gLH 溶解在 20mL$FeSO_4\cdot7H_2O$ 溶液中(0.2mol/L),冷藏浸泡 12h,用蒸馏水清洗 2~3 次,用磁铁分离出磁性样品,立即冷冻干燥 12h,形成 Fe@LH;然后将 Fe@LH 浸泡在 20mL$Na_2S\cdot9H_2O$(0.2mol/L)溶液中,冷藏浸泡 12h,蒸馏水清洗 2~3 次后,用离心机进行分离,之后立即冷冻干燥形成 FeS@LH.并用相同的方法制备 FeS,将 20mL$Fe_SO_4\cdot7H_2O$(0.2mol/L) 溶液加入到 20mL$Na_2S\cdot9H_2O$ 溶液中(0.2mol/L),洗涤冷冻干燥.

1.3 降解实验

在 250mL 锥形瓶、室温(25°C)下进行降解实验.保持 IMI 污染物初始浓度为 10mg/L,同时加入一定量的 PDS 和 FeS@LH 催化剂.随后将锥形瓶放在摇床上发生反应,转速设定为 120r/min,在一定的时间间隔内(0,2,4,6,8,10,20,30,45,60,90,120min),取 1mL 反应上清液,并用 1mL 甲醇淬灭,用 0.22μm 膜过滤.使用超高效液相色谱法(UHPLC,Waters,美国)测定 IMI 的浓度.紫外检测器设置为 270nm,其中 C18 色谱柱用于分离有机物.流速为 1.0mL/min,流动相由 25%甲醇和 75%的水以及 0.2%的甲酸制成.

在动力学实验中,设置了不同的条件参数,包括 PDS 投加量(0.5,0.75,1.0,1.5,2.0mmol/L),催化剂投加量(0.05,0.1,0.15,0.2,0.25g/L),pH 值(3.0、5.0、7.0、9.0、11.0).同时,分别用 50,100,200mg/L 的 Cl^-、NO_3^- 以及 5,10,20mg/L 的 HCO_3^-和 HA 模拟实际废水中各种干扰离子对催化体系的影响.上述所有实验至少有 2 个额外的平行组进行对照,计算平均值和相对偏差作为最终实验数据.

1.4　表征方法

采用场发射扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对制备的催化剂进行形貌表征和元素组成分析;采用 X 射线衍射仪(XRD)得到磁性纳米颗粒衍射图;采用傅里叶红外光谱表征(FTIR)对材料的表面官能团进行半定量分析,并在光谱仪上记录了相应的光谱,光谱范围为 500~4000cm^{-1};N2 吸附−解吸等温线采用 N2 孔隙剂测量,根据 brunauer−emmet−teller(BET)方程和 Barrett−Joyner−Halenda(BJH)法分别测定了材料的吸、脱附能力和孔径分布;采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析材料的元素构成与表面元素价态(C、O、S、Fe);采用电子自旋共振(ESR)检测羟基自由基(OH·)、硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)、超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)和单线态氧($^1O_2$);采用液质联用仪(UPLC−MS−MS)检测 IMI 降解过程中的中间产物.

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征

LH 与负载 FeS 的 LH 有着很大的不同,如图 1(a),未掺杂 FeS 的 LH 的 3D 结构显示,其含有多个孔洞,表面十分光滑细密,且无颗粒状.图 1(b)为 FeS@LH 的 SEM 图,LH 仍然具有多个孔洞,但是 FeS 的掺杂,使得 LH 的表面变得更加粗糙、结构更加紧密.磁性颗粒的掺杂使得原本光滑的 LH 表面变得粗糙不均匀,表明 FeS 成功掺杂到 LH 的内部结构,LH 可以有效分散 FeS.此外,EDS 元素映射进一步表明 FeS 的成功掺杂.

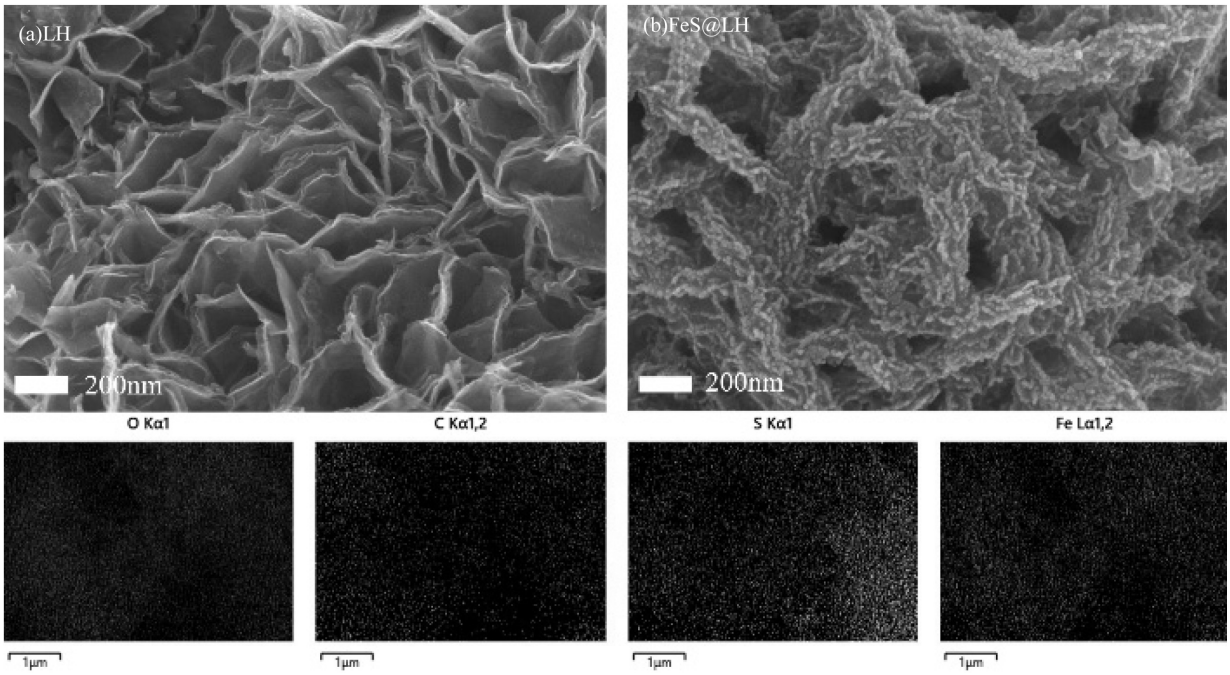


图 1　LH 和 FeS@LH 的 SEM 图像及 FeS@LH 的 EDS 图像

Fig.1　SEM images of LH and FeS@LH.EDS image of FeS@LH

SEM 测试模式为二次电子,需要喷金处理

XRD 被用来进一步揭示 FeS 颗粒在 LH 上的分散情况和晶体结构(图 2(a)),LH 呈现的大包峰为水凝胶特有的峰型结构,证明水凝胶的成功制备.FeS 在 2θ=32.1°和 35.2°处出现的两个特征峰,分别对应于 FeS 的(002)和(200)晶面;FeS@LH 在 2θ=32.1°也出现了相同的晶面特征峰,但是在 2θ=35.2°特征峰向左偏移,可能是由于在合成过程中,不止一个硫元素与二价铁结合,导致晶面间距增大,晶格膨胀,因此特征峰出现了低角度偏移,这表明 LH 成功掺杂了不同晶相的 FeS.FeS、LH 以及 FeS@LH 的 FTIR 光谱图如图 2(b)所示,在大约 3250cm^{-1} 和 2937cm^{-1} 处的光谱分别是−OH 和−CH 拉伸振动产生的特征峰,在掺杂 FeS 颗粒后,这两处特征峰明显减小,这表明 FeS 颗粒的成功引入.在约 1572cm^{-1} 处形成的特征峰归因于芳香族 C=C 的拉伸震动.大约 1380cm^{-1} 和 1100cm^{-1} 的两个特征峰分别是由于羧酸根离子的 C=O 拉伸和 C−O 震动弯曲所产生[34-35].

通过氮气吸附−解吸法测定了 LH 和 FeS@LH 的 BET 数值.如图 3(a)所示,LH 显示出Ⅳ型等温线和 H1 型滞后环,证明材料为有孔材料且孔径主要为中孔;等温线上有饱和吸附平台,表明 LH 孔径分布比较均匀;而 FeS@LH 显示Ⅲ型等温线,没有明显的饱和吸附平台,表明孔结构不规整,原因是 FeS 很好的嵌入 LH 内部,导致材料呈现出不规则的孔隙结构.根据 IUPAC 标准[36],孔径分布主要在 2~50nm 之间的称为介孔(中孔)材料,图 3(b)的两种催化剂孔径大部分都位于 2~50nm,属于介孔材料,介孔材料的吸附性能较好,可以很好的对过硫酸盐和污染物进行吸附,使两者充分暴露、接触并反应,从而实现污染物的高效降解.

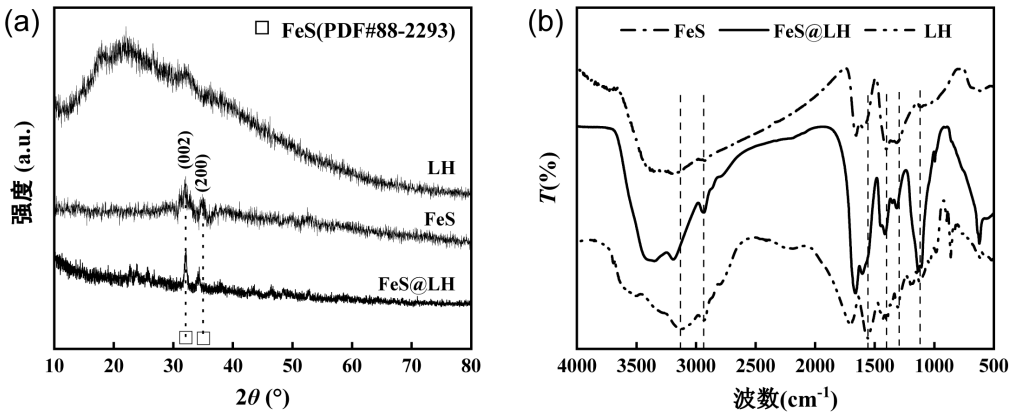


图 2 LH、FeS 和 FeS@ LH 的 XRD 图谱、FTIR 光谱

Fig.2 XRD spectrum and FTIR spectrum ofLH, FeSand FeS@ LH

XRD 靶材为铜靶,扫描速度为 5°/min

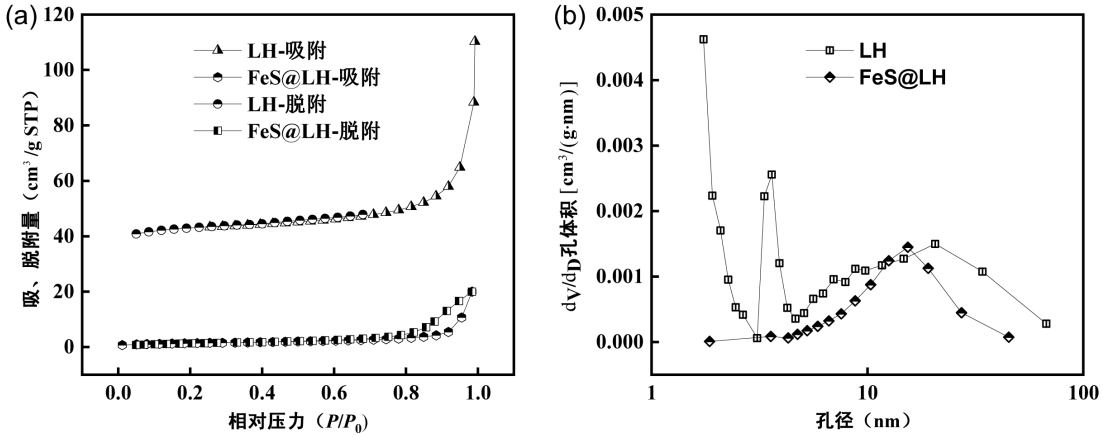


图 3 LH 和 FeS@LH 的吸、脱附量曲线与孔径分布

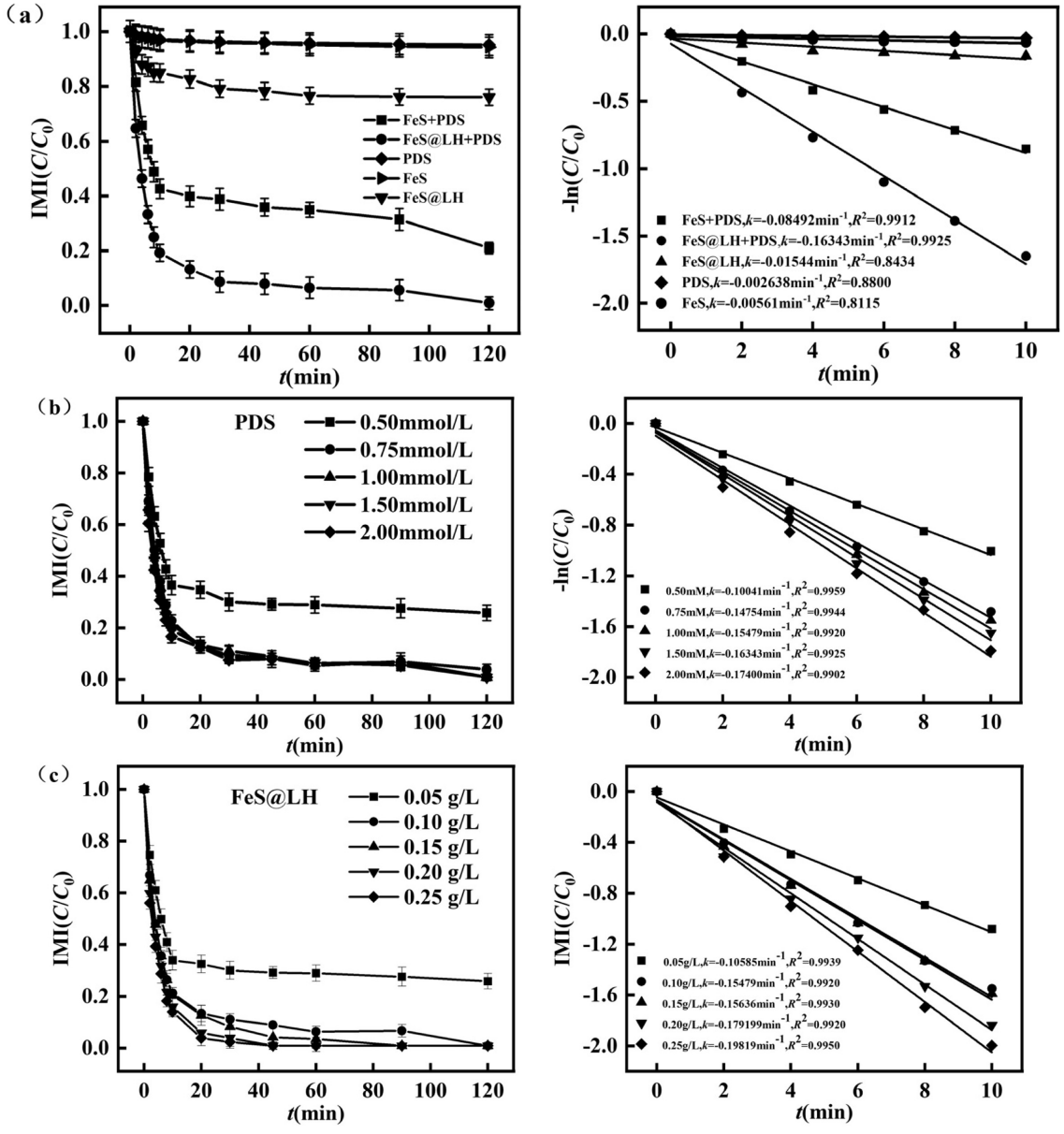
Fig.3 Adsorption , desorption volume curves and pore size distribution map of LH and FeS@LH

脱气温度 120℃,脱气时间 8h

综上,SEM、EDS、XRD、FTIR 和 BET 表征结果都证明了 FeS 颗粒的成功掺杂和分散负载在 LH 的孔隙中,这进一步降低了 FeS 粒子之间团聚的可能性,提高了 FeS 活性位点的暴露.

2.2　催化剂性能及投加量的影响

为了对比不同材料对 IMI 的降解或吸附效果,进行不同材料去除 IMI 的实验.结果如图 4(a)所示,120min 内,单独的 PDS 对 IMI 基本没有呈现去除效果(去除率<5%),这说明未经活化的 PDS 对 IMI 基本没有降解作用;同样,单独的 FeS 对 IMI 的去除率也不超过 5%,证明 FeS 的孔隙并不具有吸附效果,不能有效去除 IMI;但将 FeS 负载到 LH 之后,IMI 的去除率可以提升至 25%,这主要是由于 LH 独特的理化性质使其孔隙在吸水发生溶胀后,对 IMI 具有一定的吸附作用.在体系中加入过硫酸盐的情况下, 120min 内,FeS 活化过硫酸盐降解 IMI 的效率仅有 79.01%,而当 FeS 负载到 LH 上时,10min 内 IMI 的降解率便已高达 77.15%, 120min 内便实现 IMI 的全部去除.值得注意的是, FeS@LH 与 FeS 活化过硫酸盐降解 IMI 相比,其降解速率常数从 0.08492min^{-1} 上升至 0.16343min^{-1},反应速率提升了 2 倍.该结果表明,FeS@LH 有着优异的活化性能.FeS/PDS 体系降解效率低是由于 FeS 在无载体存在时容易发生团聚,使活性位点减少.而将 FeS 负载到 LH 上后,LH 丰富的三维网状结构能够有效的分散 FeS,减少了 FeS 的团聚,从而暴露出更多活性位点,提高了活化效率,进而增加了污染物的降解量.



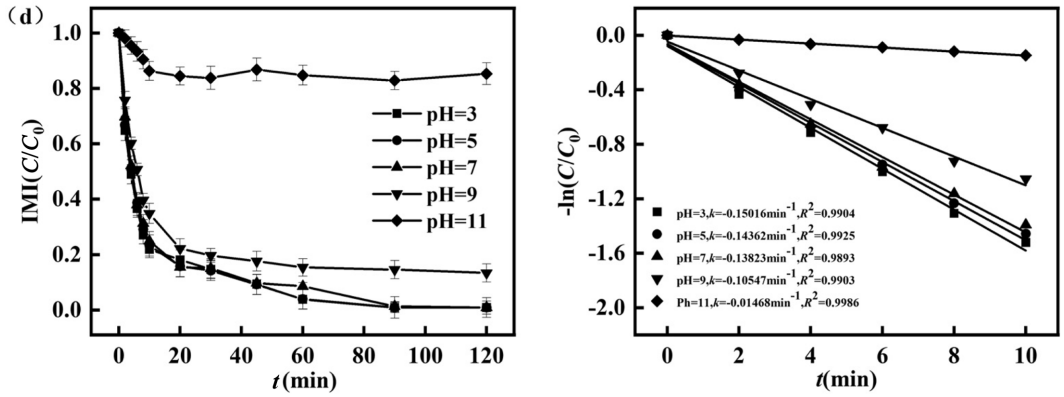


图 4 不同材料、PDS 浓度、催化剂浓度、pH 值对 IMI 的消除影响以及对应的反应速率常数

Fig.4 The effects of different material systems, PDS concentration ,catalyst concentration and pH on IMI elimination, as well as the corresponding reaction rate constant

[PDS]0=1mmol/L 对应于(a)、(c)和(d),[FeS@LH]0=0.1g/L 对应于(a)、(b)和(d),pH=7±0.1 对应于(a)、(b)和(c),*T*=(25±0.1)℃, [IMI]0=10mg/L

为了更加深入地了解 FeS@LH 的催化活性,本研究通过改变 PDS、FeS@LH 的量以及 pH 值等来确定反应的最佳条件.

从图 4(b)来看,在较低的 PDS 浓度下,120min 内 IMI 的降解效率高达 90.21%.当 PDS 的浓度增加至 1~2mmol/L 时,120min 内 IMI 基本已经完全降解,IMI 的降解速率常数从 0.50mmol/L 时的 0.10041min^{-1} 分别增加至 0.14754min^{-1}、0.16343min^{-1} 和 0.17400min^{-1}.由此推断,PDS 用量的增加可以使得 FeS@LH 中的活性位点得到充分利用,从而产生更多的活性自由基.由于 1mmol/L 的 PDS 便能在 120min 内实现 IMI 的完全降解,且过量的 PDS 也不能大幅度的提高 IMI 的降解速率,因此,出于成本考虑,本研究选用 1mmol/L 的 PDS 进行后续实验.

从图 4(c)可以看出,不同浓度 FeS@LH 投加量对体系催化效果的影响与 PDS 的浓度变化产生的影响基本一致.在较低 FeS@LH 投加量(0.05g/L)下,120min 内 IMI 的降解率仅为 74.20%,*k* 值为 0.10585min^{-1};当 FeS@LH 投加量增加到 0.10g/L 时,IMI 的降解率大幅度提升,*k* 值提高至原来的 1.5 倍(0.15479min^{-1}).这可能是因为 FeS@LH 活性位点增多引起的.随着 FeS@LH 投加量的增加,体系中能提供的活性位点增加,IMI 的降解速率也随之增大,但是由于 0.10g/L 的 FeS@LH 投加量足以将 IMI 降解完全,这意味着催化剂中活性位点能够被 PDS 充分利用,因此后续选择浓度为 0.10g/L 的催化剂进行实验.

为了更好的模拟 FeS@LH/PDS 体系对实际废水的处理,通过向 IMI 溶液中加入 10mmol/L 的硼酸缓冲液用于调节反应体系的初始 pH 值,进而探究 FeS@LH 在不同 pH 值环境下的催化性能.已有研究报道,PDS 催化剂氧化过程中初始 pH 值会影响有机物的降解,这可能是与自由基的生成、催化剂性质和污染物的质子化有关[37].FeS@LH/PDS 体系在不同 pH 值下表现出不同的催化效果,结果如图 4d 所示,在初始 pH 值为 3、5、7 时,IMI 的降解效果基本一致,都表现出较好的降解效果,但是当 pH 值增加至 9 时 IMI 的降解率下降至 86.63%.当 pH 值进一步增加至 11 时,IMI 的降解率大幅度下降,仅为 14.7%.这可能是因为在碱性条件下,FeS@LH/PDS 体系中的主要活性物种由 $SO_4^{\cdot-}$ 转化为 OH·,OH·相比于 $SO_4^{\cdot-}$ 具有较低的氧化电位[38],导致体系中的氧化速率降低,氧化效果也随之变差.此外,SO_4^{2-} 的产生也会阻碍 IMI 的降解[39].更重要的是,在碱性条件下,催化剂表面的二价铁被反应生成氢氧化亚铁,随后很快被氧化为氢氧化铁沉淀,最终阻碍催化剂与 PDS 之间发生催化反应,从而抑制了 IMI 的降解[40].

2.3 无机阴离子及 HA 影响实验

Cl^-、NO_3^-、HCO_3^- 等无机阴离子以及 HA 等天然有机物广泛存在于自然水体中,这些物质会与污染物竞争自由基影响污染物的降解反应,从而导致污染物去除率下降.因此本研究进行了无机阴离子以及天然有机物对 IMI 降解反应的影响实验,Cl^-、NO_3^- 设置浓度梯度为 0,50,100,200mg/L,HCO_3^-、HA 浓度梯度为 0,5,10,20mg/L.

Cl^- 浓度对 FeS@LH/PDS 体系降解 IMI 的影响实验结果如图 5(a)所示,FeS@LH/PDS 体系受到 Cl^- 的影响明显.随着 Cl^- 浓度的增加,IMI 的降解效率逐渐降

低至 79.48%,k 值从原来的 0.15479min^{-1} 下降至 0.11073min^{-1},表明 FeS@LH/PDS 体系会受到 Cl^-的轻微干扰.主要原因是 Cl^-和目标有机物在催化剂表面的竞争性吸附,导致催化剂表面活性位点被阻断[41].

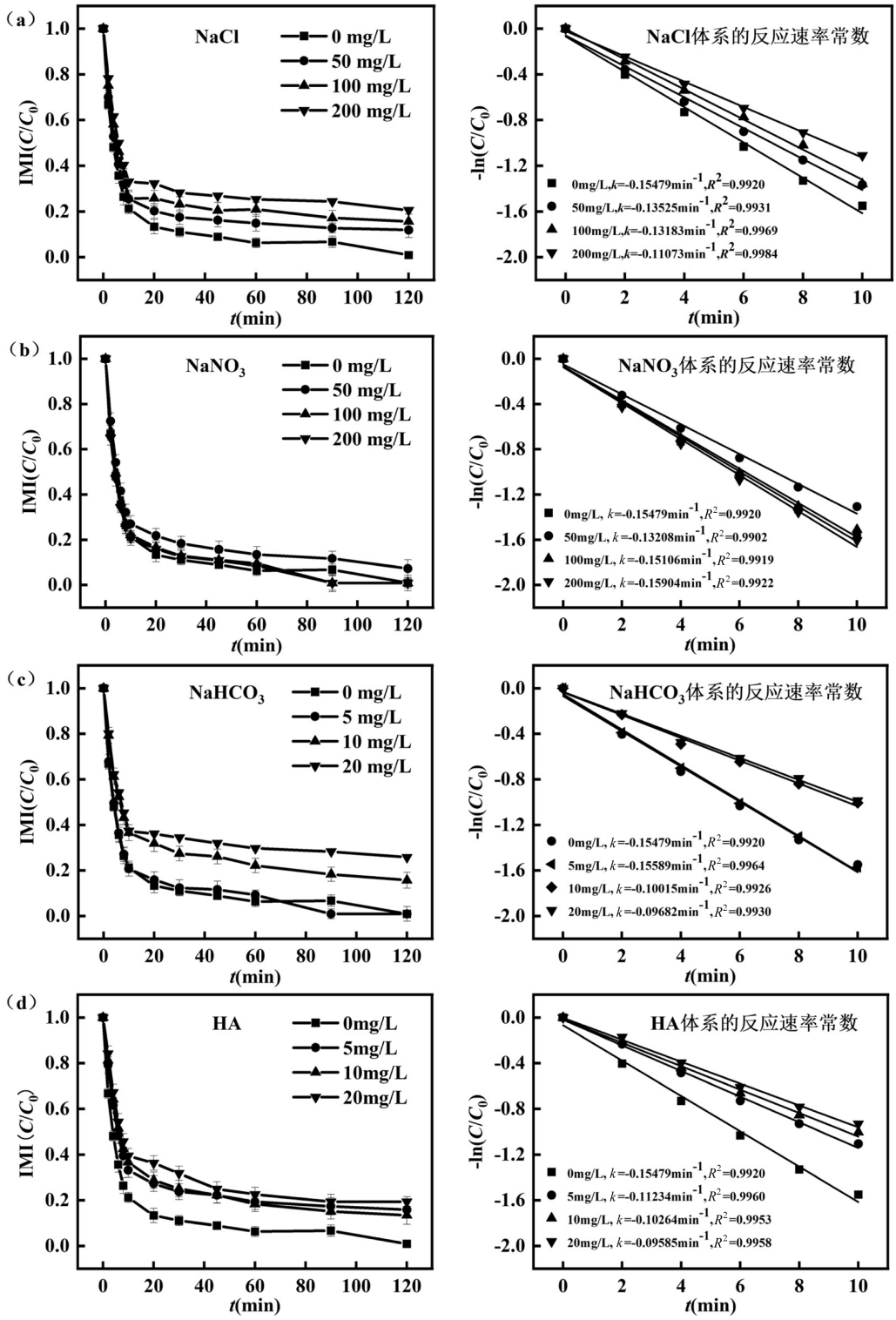


图 5　在 FeS@LH/PDS 体系中 Cl^-、NO_3^-、HCO_3^-和 HA 浓度对 IMI 的去除影响以及对应的反应速率常数

Fig.5　In the FeS@LH/PDS system, the effects of concentrations Cl^-, NO_3^-, HCO_3^- and HA on IMI removal, as well as the corresponding reaction rate constant

条件:[PDS]0=1mmol/L,[FeS@LH]0=0.1g/L,pH=7±0.1,*T*=(25±0.1)℃,[IMI]0=10mg/L

不同浓度的 NO_3^-对 FeS@LH/PDS 催化体系降解 IMI 的影响如图 5(b)所示.从图中可以看出 NO_3^-

对 FeS@LH/PDS 体系的影响相对于 Cl^-影响更小.低浓度(50mg/L)的 NO_3^-表现出轻微的抑制作用,IMI 降解率为 92.76%.而随着浓度增加至 200mg/L 时,IMI 的降解速率常数从原来的 0.15479min^{-1} 增加至 0.15904min^{-1},基本保持不变.整体来看,NO_3^-对 FeS@LH/PDS 降解体系影响并不大.这与 Liu 等人的研究一致,NO_3^-不能在有机污染物的降解中发挥任何作用,因为它很少与自由基反应[42].

不同浓度的 HCO_3^-对 FeS@LH/PDS 体系降解 IMI 的影响如图 5(c)所示.在 pH=7 条件下,由于 ACV 的弱碱性,使得 FeS@LH/PDS 体系在加入 ACV 后溶液的初始 pH 值略微升高,当加入低浓度(5mg/L)的 HCO_3^-后,体系对 IMI 的降解表现出轻微的促进作用,IMI 的降解速率常数从 0.15479min^{-1} 增加至 0.15589min^{-1},这是由于微量的 HCO_3^-与 OH^-发生中和反应,使得溶液恢复中性,因此加入少量 HCO_3^-的降解体系与未加入时 IMI 的降解率基本不变(98.6%)[43].而随着 HCO_3^-浓度的增加,IMI 的降解速率迅速下降至 74.20%,k 值从原来的 0.15479min^{-1} 下降至 0.09682min^{-1},主要原因是 HCO_3^-容易吸附到活化剂表面,使得活化剂表面的活性位点减少,且 HCO_3^-会与 IMI 产生竞争消耗自由基;另外,研究发现在加入 10mg/L 的 HCO_3^-反应结束后,溶液 pH 值升高至 8.9,这是由于过量的 HCO_3^-发生水解反应,导致 pH 值升高,也验证了前文碱性条件会抑制体系对 IMI 的降解的结论.

本研究还评估了 HA 对 FeS@LH/PDS 体系降解 IMI 的影响,结果如图 5(d)所示,HA 对 IMI 的降解有着明显的抑制作用,并且随着 HA 浓度从 0mg/L 增加至 10mg/L,IMI 的去除效率明显降低,k 值从原来的 0.15479min^{-1} 降低至 0.09585min^{-1},k 值缩小了 1.6 倍.这是因为 HA 可以与 IMI 竞争 ROS 和 FeS@LH 表面的活性位点,导致 IMI 的降解效率大幅下降[44].

经上述研究,无机阴离子和天然有机物对 FeS@LH/PDS 的影响能力为 HCO_3^->HA>Cl^->NO_3^-.在无机阴离子和天然有机物存在的条件下 FeS@LH/PDS 体系对 IMI 仍然有较高的去除率,表现出较好的应用潜力.

2.4 材料重复性研究

对于金属催化剂而言,体系中金属离子浸出程度是衡量其性能的重要指标之一,采用 ICP-OES 检测材料在 3 次循环使用后溶液中 Fe^{2+}和 Fe^{3+}的总浓度.当降解体系中加入 FeS 时,仅过 10min 溶液中铁离子总浓度便达到 3030.146ug/L(表 1),随着降解进行到 60min, 溶液中的铁离子浓度高达 27506.468ug/L, 远远超出了离子浸出浓度限值 2mg/L[45].可见如果单独向地下污染水体中投加一定量的 FeS 对进行 PDS 的活化,不仅污染物降解效率低(70%左右),而且会导致大量金属离子浸出,过高的金属离子浓度会造成严重的地下水污染.将 FeS 负载到 LH 时,10min 铁离子浸出浓度只有 697.462ug/L,相较于加入 FeS 的降解体系缩小了 4.3 倍,抑制铁离子浸出效果较为明显.同时在 60min 时,FeS@LH/PDS 体系中铁离子浓度也只有 1027.028ug/L,是单独 FeS/PDS 体系中铁离子浸出浓度的 3.7%(图 6(a)),离子浸出浓度始终低于 1.1mg/L.可见我们的 LH 对铁离子有强大的吸附效果,使溶液中铁离子浓度始终可以稳定在较低水平.

表 1 3 次循环后 FeS 离子的浸出浓度

Table 1 Leaching concentration of FeS ions after three cycles

样品	时间(min)	Fe 元素含量(ug/L)
FeS	10	3030.146
	30	12407.815
	60	27506.468
FeS@LH	10	697.462
	30	825.126
	60	1027.028

评判 FeS@LH 是否可以重复使用对实际水处理应用具有重要意义.通过对复合水凝胶的 3 次循环稳定性实验,评价材料的稳定性.重复实验结果如图 6(b)所示,在第一次运行时 IMI 在 30min 内降解率在 98.7%左右,而第二、三次运行的降解率仅为 71.671%和 60.648%左右.推测 FeS@LH 在第二、三次循环时降解性能差的主要原因可能是水的腐蚀或者负载在 LH 上的 FeS 的损失以及金属氧化后聚集在 LH 表面,从而限制催化剂内部的电子转移到 PDS,导致催化剂效能降低.

为了进一步验证催化剂的可重复使用性和稳定性,利用 XPS 揭示了原始催化剂和使用后催化剂中元素化学状态的变化(图 7).图 7(a)和 7(b)展示了 Fe2p 的扫描光谱,其中 Fe^0 和 Fe^{3+}的含量从原来的 9.36%和 38.91%降低至 4.56%和 36.65%,而 Fe^{2+}的含

量从 34.15%增加至 45.84%.这与后面 S2p 表现出相同的结果,进一步表明了 S 参与了 Fe^{2+}与 Fe^{3+}的循环.如图 7(c)和图 7(d)所示,C1s 在 288.26eV、285.70eV 和 284.71eV 出现的峰分别为 C=O、C−O 和非氧化碳峰.其中 C−O 含量从 27.08%增加至 28.54%,C=O 则从 19.97%减少至 18.16%,根据相关研究,C=O 能促进 PS 分解生成 C−O[46].图 7(e)和图 7(f)为原始催化剂和使用后催化剂材料的 O1s 的 XPS 图,O1s 出现了 3 个峰,分别为位于 532.28eV、531.48eV 和 529.86eV 的 C−O、C=O 和 FeOOH[47-48].其中 C−O 的含量从原来的 13.05%大幅度增加至 25.78%,而 C=O 双键的含量却从原来的 76.85%降低至 70.75%,这意味着 C=O 参与了降解反应,促进了 PDS 的分解,生成了 C−O,与前面结果一致.图 3.7(g)和图 3.7(h)展示了 S2p 的扫描光谱,S2p 有四个特征峰,分别是 161.38,163.68,168.68 和 170.08eV 处的 SO_4^{2-}、S^0、Sx^{2-}和 S^{2-}.S^{2-}的比例从 7.55%增加至 36.88%,这项实验结果与以往的研究不同.S^{2-}能够还原体系中被氧化的 Fe^{3+},形成 Fe^{2+}与 Fe^{3+}的循环.因此,理论上 S^{2-}的含量应随着反应时间的增长而减少.因此推测可能是由于 LH 拥有较强的溶胀能力,随着反应时间的增长,更多的 S^{2-}被暴露出来,以至于 S^{2-}的含量增多.

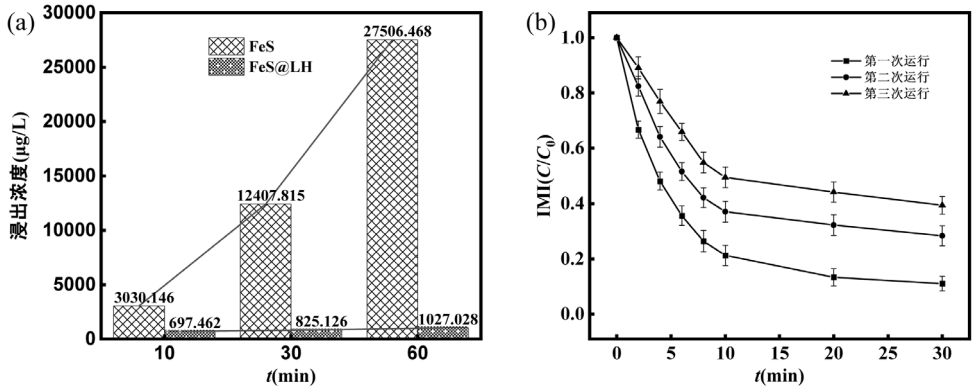
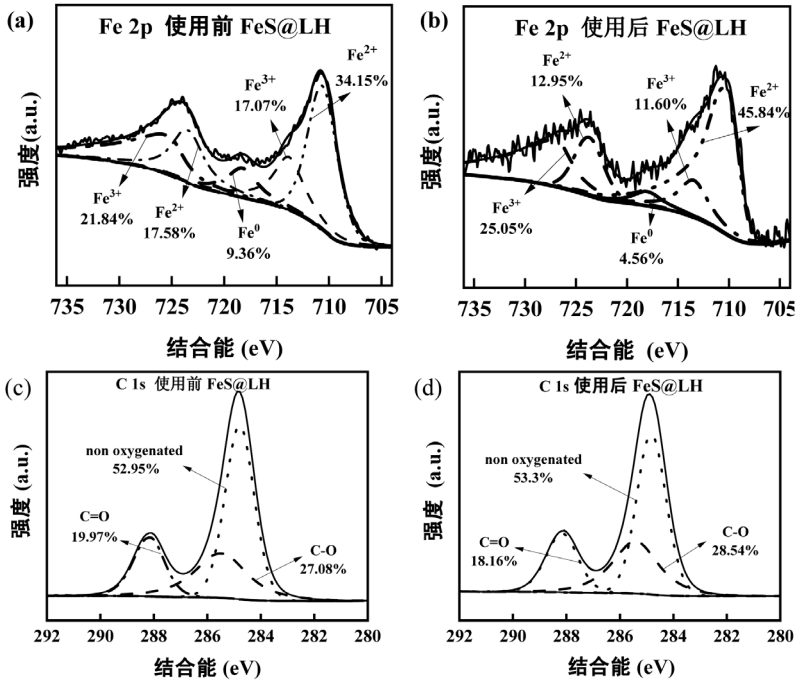


图 6　第三次使用 FeS 和 FeS@LH 时铁离子浸出浓度以及三次使用 FeS@LH 过程中 IMI 的降解率

Fig.6　The leaching concentration of iron ions during the third use of FeS and FeS@LH, as well as the degradation rate of IMI during the three uses of FeS@LH process

[PDS]0=1mmol/L,[FeS@LH]0=0.1g/L,pH=7±0.1,*T*=(25±0.1)℃,[IMI]0=10mg/L



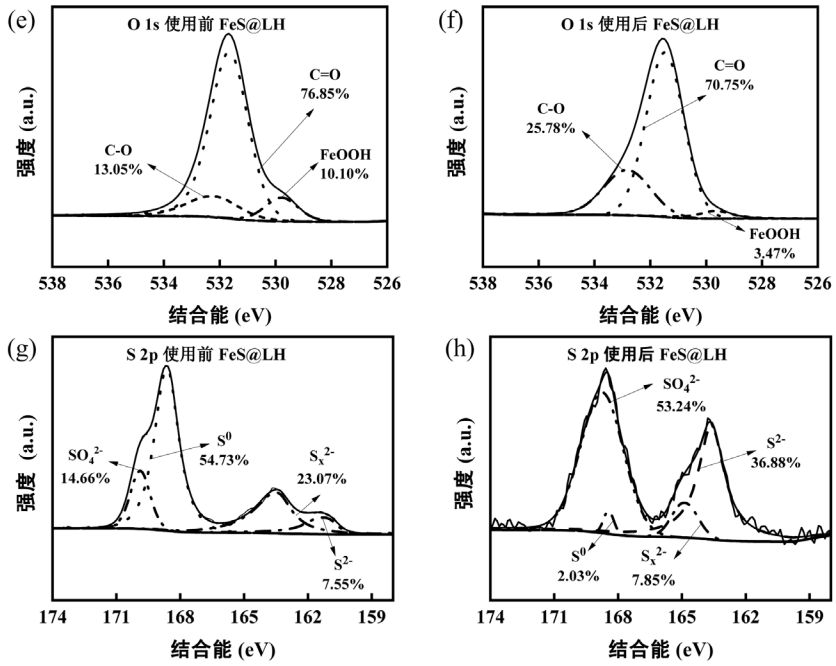


图 7 FeS@LH 使用前后 Fe2p、C1s、O1s、和 S2p 的 XPS 光谱

Fig.7 XPS spectra of Fe2p, C1s, O1s andS2p before and after FeS@LH use

[PDS]0=1mmol/L,[FeS@LH]0=0.1g/L,pH=7±0.1,*T*=(25±0.1)℃,[IMI]0=10mg/L

2.5 PDS 活化机理研究

为了鉴定自由基物种对 FeS@LH 体系降解 IMI 的影响,本研究先选取不同淬灭剂进行自由基(OH·和 $SO_4^{\cdot-}$)的淬灭实验.由于甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)与 $SO_4^{\cdot-}$、OH·发生反应的速率不同.MeOH 可以与 $SO_4^{\cdot-}$和 OH·迅速发生反应,其反应速率高达 1.6~7.7×107$M^{-1}s^{-1}$ 和 1.2~2.8×10^9L/(mol·s),而 TBA 与 OH·的反应速率(3.8~7.6×10^8L/(mol·s))要远高于与 $SO_4^{\cdot-}$的反应速率(4~9.1×10^5L/(mol·s)).即叔丁醇一般仅用于 OH·的淬灭实验.基于此,本文采用 MeOH 作为 OH·和 $SO_4^{\cdot-}$的淬灭剂,而 TBA 仅作为 OH·的淬灭剂.

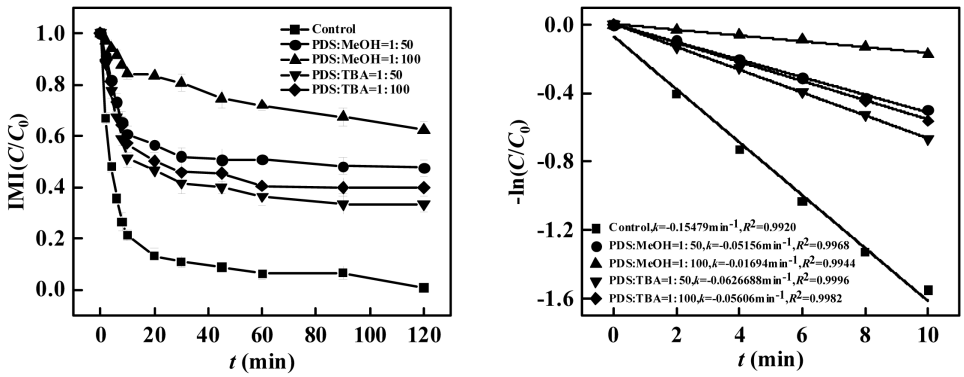


图 8 不同浓度 MeOH/TBA 对 FeS@LH/PDS/IMI 体系的影响以及对应体系的反应速率常数

Fig.8 Effects of different concentrations of MeOH/TBA on FeS@LH/PDS/IMI system and reaction rate constants of the corresponding system

[PDS]0=1mmol/L,[FeS@LH]0=0.1g/L,[IMI]0=10mg/L,pH=7±0.1,*T*=(25±0.1)℃,[IMI]0=10mg/L

图 8 给出了 FeS@LH/PDS 体系下 IMI 加入淬灭剂后的降解效果.叔丁醇的加入导致 IMI 的降解率从原来的100%降低至59.98%,反应速率常数相较于未加入时缩小了 2.8 倍,降解率减小了 40.02%,可以推断体系中存在 OH·;甲醇的加入明显降低了 IMI 的降解效率,在 PDS:MeOH=1:50 的比例下,IMI 的降解率仅为 52.39%.当进一步增加 MeOH 的浓度时,IMI 的降解率下降至 37.80%,其降解速率常数仅

为 0.01694min^{-1},反应速率常数相较于未加入时缩小了 9.1 倍,降解率减少了 62.20%.速率常数缩小倍数越大,证明对体系影响越大,因此可以得出甲醇对 IMI 的降解反应抑制程度大于叔丁醇,可以推测,FeS@LH/PDS 体系降解 IMI 主要是通过 OH·和 $SO_4^{\cdot-}$共同作用.减掉 OH·的贡献比,即可得到为 $SO_4^{\cdot-}$对 IMI 降解的贡献仅为 22.18%.说明在 FeS@LH/PDS 体系的降解反应中,OH·为主要的活性物质.

为了进一步确定活性自由基的产生和类型,本研究又进行了电子自旋共振(ESR)实验来检测羟基自由基(OH·)、硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)(图 9).由图 9 可知,单独的 PDS 并没有表现出任何特征峰,而 FeS@LH/PDS 体系中存在两个强度较高的特征峰,强度比为 1:2:2:1 的 DMPO−OH·信号明显强于强度比为 1:1:1:1 的 DMPO−$SO_4^{\cdot-}$信号,证实了前面 OH·为主要的活性物质的猜想.结果表明 FeS@LH 能够成功有效促进 PDS 分解生成以上两种活性自由基.

由于在 PDS:MeOH=1:100 的比例下,整个体系仍可以去除 37.80%的 IMI,推测体系中可能存在其他自由基 $O_2^{\cdot-}$和非自由基 $^1O_2$ 对 IMI 进行降解,因此选用对苯醌(p−BQ)淬灭 $O_2^{\cdot-}$、L−组氨酸(L−His)淬灭 $^1O_2$ 的方法来鉴别体系中是否存在 $O_2^{\cdot-}$和 $^1O_2$.

由图 10(a)可知,1:100p−BQ 的加入并未使 IMI 的降解率有明显变化(97.10%),反应速率常数为 0.14065min^{-1},相较于只加入 PDS 体系基本保持不变(0.15479min^{-1}),说明体系并未受到 p−BQ 的影响,因此可以推断体系中并未产生 $O_2^{\cdot-}$, ESR 测验则是通过 DMPO 可以对 $O_2^{\cdot-}$进行捕捉(图 10(b)),但是并未表现出明显的特征峰,这也验证了体系中没有 $O_2^{\cdot-}$的猜想.相反,L−His 的加入,使 IMI 的降解率由 100%下降至 76%,证明 $^1O_2$ 在体系中的影响占比 24%,反应速率常数相较于只加入 PDS 体系时缩小了 0.32 倍,证明 $^1O_2$ 也参与了降解过程,但发挥的作用相对于 $SO_4^{\cdot-}$/OH·较弱.使用 TEMP 对 $^1O_2$ 进行捕捉后,图谱中可观测 3 个 1:1:1 的等高信号峰,这是 $^1O_2$ 的特征信号峰,更进一步验证了体系中 $^1O_2$ 的存在.减去 3 种活性基团对 IMI 的降解,发现仍有 13.8%的 IMI 并非被以上活性基团降解,推测可能是体系中的 Fe(Ⅲ)与水凝胶在中性条件下生成络合物,芳香烃上的羧基可能会改变 Fe(Ⅲ)的电子云密度[49],这种修饰可能会增强 LH−Fe(Ⅲ)络合物与 PDS 的催化反应,从而促进具有高选择性的过渡金属中心过氧化物络合物的形成[50],进而对污染物进行降解.

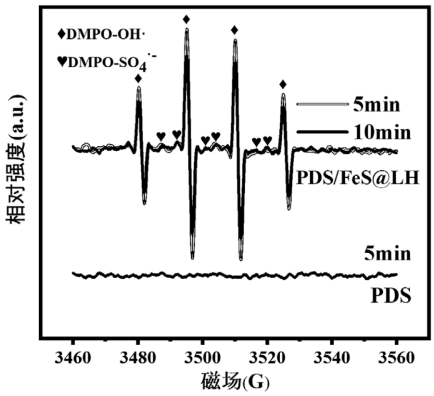


图 9　FeS@LH/PDS 体系中 $SO_4^{\cdot-}$/OH·的 ESR 波谱

Fig.9　ESR spectra of$SO_4^{\cdot-}$/OH·in the FeS@LH/PDS system

[PDS]0=1mmol/L,[FeS@LH]0=0.1g/L,pH=7±0.1,T=25±0.1℃, [IMI]0=10mg/L,避光

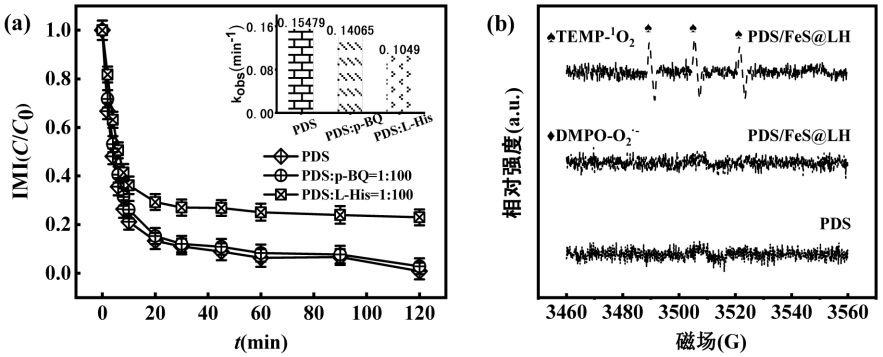


图 10　采用比例为 1:100 的 PDS: p−BQ 和 PDS:L−His 分别对 FeS@LH/PDS 体系中 $O_2^{\cdot-}$和 $^1O_2$ 进行淬灭后的 ACV 降解率以及不进行淬灭时体系中 $O_2^{\cdot-}$和 $^1O_2$ 的 ESR 波谱

Fig.10　ACV degradation rate after quenching $O_2^{\cdot-}$ and $^1O_2$ in FeS@LH/PDS system with a ratio of 1:100, as well asESR spectra of $O_2^{\cdot-}$ and $^1O_2$ in FeS@LH/PDS system

[PDS]0=1mmol/L,[FeS@LH]0=0.1g/L,pH=7±0.1,T=25±0.1℃,[IMI]0=10mg/L

2.6 IMI 降解路径研究

为了进一步研究 FeS@LH 活化过硫酸盐降解 IMI 可能的降解途径,采用 UPLC-MS-MS 检测 IMI 降解过程中的中间产物,推测 IMI 降解过程主要包含两个途径,如图 11 所示.在途径 1 中,IMI 分子首先发生脱氢和亲电加成反应.咪唑环上的 4 号和 5 号 C 原子发生脱氢作用,同时形成两个羟基.咪唑环 2 号 C 与 N 原子之间的双键处发生亲电加成作用.此外,位于咪唑环上的 2 号 C 原子上的酰胺基团发生分子内重排,生成羰基官能团 Q1.随着活性分子对污染物的进一步攻击,咪唑环发生断裂,新产物在吡啶环的支链上生成羟基和醚 Q2.最后,Q2 的醚基断裂,产物分子转化为 Q3[51].在途径 2 中,IMI 的 C-N 键发生断裂形成甲烷胺(6-氯吡啶-3-酰基)(Q4)[52],Q4 被活性物质进一步氧化生成 Q5 和 Q6.

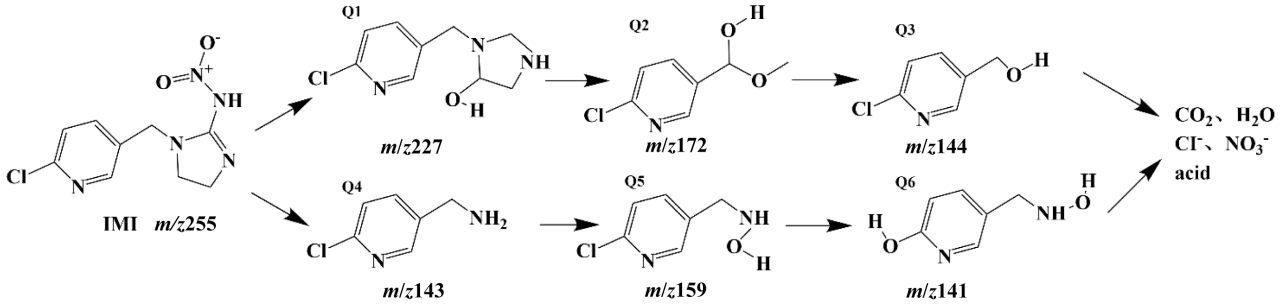


图 11 FeS@LH 系统中由 PDS 介导的 IMI 降解途径

Fig.11 PDS-mediated IMI degradation pathway in FeS@LH system

[PDS]0=1mmol/L,[FeS@LH]0=0.1g/L,pH=7±0.1,*T*=(25±0.1)℃,[IMI]0=10mg/L

2.7 IMI 及其中间产物毒性分析

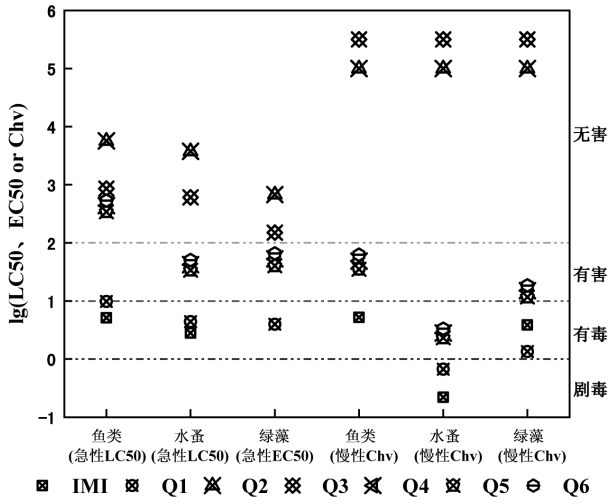


图 12 FeS@LH/PDS 体系降解 IMI 过程中生成的中间体产物对鱼类、水蚤和绿藻的急性以及慢性毒性

Fig.12 Acute and chronic toxicity of intermediate products generated during the degradation of IMI in FeS@LH/PDS system to fish, Daphnia and Chlorella

[PDS]0=1mmol/L,[FeS@LH]0=0.1g/L,pH=7±0.1,*T*=(25±0.1)℃, [IMI]0=10mg/L

使用 ECOSAR 软件预测了 IMI 及其中间产物的急性和慢性毒性.结果如图 12 所示,IMI 的卤代吡啶类对鱼类和蚤类具有毒性,并且对蚤类是急性毒性.卤代吡啶类对绿藻无毒害作用,而 IMI 的脂肪族胺对绿藻是有害的.此外,IMI 的新烟碱类结构对绿藻表现出毒性作用.FeS@LH 活化 PDS 降解 IMI 生成的中间体中,只有 Q1 表现出相对较高的毒性.值得注意的是,Q1 也仅仅是在对绿藻的慢性毒性和急性毒性高于 IMI,其余毒性均低于 IMI.Q2 和 Q3 表现出无毒害作用,Q4、Q5 和 Q6 仅对蚤类表现出相对较低的急性毒性,而对其他物种仅仅为有害作用.因此,FeS@LH 活化过硫酸盐降解 IMI 体系是一种可行的降解体系.

3 结论

3.1 本文以 LH 为前驱体,通过 $FeSO_4·7H_2O$ 与 $NaS·9H_2O$ 溶液处理,采用溶液浸泡法制备了铁基木质素水凝胶催化剂,并将其用以活化 PDS 降解 IMI.

3.2 LH 可以有效分散 FeS,增大磁性纳米颗粒与 PDS 的接触面积.FeS@LH/PDS 体系对 IMI 有很好的降解效果,120min 内可实现 IMI 的 100%去除.

3.3 该体系具有较宽的 pH 值适应性,pH 值在 3~9 范围能保持比较稳定的降解效率(95.0%左右),然而在强碱性环境下,生成的铁氧化物沉淀会影响 IMI

的降解.FeS@LH/PDS 体系对共存阴离子和天然有机物具有较强的适应性.

3.4　淬灭实验和 ESR 分析表明,在 IMI 降解过程中 $SO_4^{\cdot-}$和 OH·是主要的活性物质(占比 62.2%),$^1O_2$ 在体系中也发挥着一定的作用(占比 24%).

3.5　结合中间产物鉴定,分析了该体系 IMI 的主要降解途径,包括脱氢、亲电加成反应以及杂环断裂和分子内重排.

3.6　毒理学分析表明 IMI 降解产生的中间产物大部分表现出低毒甚至无毒害作用.

参考文献：

[1] Jiang M Y, Xu Z J, Zhang X R, et al. Enhanced persulfate activation by ethylene glycol-mediated bimetallic sulfide for imidacloprid degradation [J]. Chemosphere, 2023,341:140032.

[2] He X F, Wubie A J, Diao Q Y, et al. Biodegradation of neonicotinoid insecticide, imidacloprid by restriction enzyme mediated integration (REMI) generated trichoderma mutants [J]. Chemosphere, 2014,112: 526-530.

[3] Malato S, Caceres J, Agüera A, et al. Degradation of imidacloprid in water by photo-fenton and TiO_2 photocatalysis at a solar pilot plant: A comparative study [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(21):4359-4366.

[4] Morrissey C A, Mineau P, Devries J H, et al. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: a review [J]. Environment International, 2015,74:291-303.

[5] Yin K, Deng Y X, Liu C B, et al. Kinetics, pathways and toxicity evaluation of neonicotinoid insecticides degradation via UV/chlorine process [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,346:298-306.

[6] Keith S, Goh K S. Detections of the neonicotinoid insecticide imidacloprid in surface waters of three agricultural regions of california, USA, 2010~2011 [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2012,88(3):316-321.

[7] Liu Q, Gao H X, Yi X Y, et al. Root uptake pathways and cell wall accumulation mechanisms of organophosphate esters in wheat (triticum aestivum L.) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022,70(38):11892-11900.

[8] Wang X R, Goulson D, Chen L Z, et al. Occurrence of neonicotinoids in chinese apiculture and a corresponding risk exposure assessment [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(8):5021-5030.

[9] Becker J M, Ganatra A A, Kandie F, et al. Pesticide pollution in freshwater paves the way for schistosomiasis transmission [J]. Scientific Reports, 2020,10(1):3650.

[10] Zhang X W, Duan J J, Tan Y, et al. Insight into peroxymonosulfate assisted photocatalysis over Fe_2O_3 modified TiO_2/diatomite composite for highly efficient removal of ciprofloxacin [J]. Separation and Purification Technology, 2022,293:121-123.

[11] Li C Q, Yang S S, Bian R Z, et al. Efficient catalytic degradation of bisphenol a coordinated with peroxymonosulfate via anchoring monodispersed zero-valent iron on natural kaolinite [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,448:137746.

[12] Liu F, Hu N W, Wang A Y, et al. Structure-dependent degradation of phthalate esters with persulfate oxidation activated by thermal in soil [J]. Environmental Research, 2024,253:119167.

[13] Chen X J, Qin X Y, Wang A, et al. Alkali-activated persulfate mediated the depolymerization and oxygenation of lignin to synthesize humus-like substances for agricultural applications [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024,15(6):1-13.

[14] Sonawane S, Fedorov K, Rayaroth M P, et al. Degradation of 1,4-dioxane by sono-activated persulfates for water and wastewater treatment applications [J]. Water Resources and Industry, 2022,28: 100183.

[15] Wang C, Luo C C, Wang X H, et al. High-efficiency degradation and detoxification of emerging antibiotic contaminants by vacuum UV-activated persulfate: oxidation performance, mechanism insight, and application potential [J]. Separation and Purification Technology, 2025,361(P2):131417-131417.

[16] Liu M, Lv G C, Tian L T, et al. Ciprofloxacin degradation over Co_3O_4 catalysts by the microwave-assisted persulfate oxidation: a critical role of coordination composition [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024,192:1026-1036.

[17] Rodrigues C S D, Aziz S N A, Pereira M F R, et al. Degradation of p-nitrophenol by activated persulfate with carbon-based materials [J]. Journal of Environmental Management, 2023,343:118140-118140.

[18] Wang F, Wang J Q, Tan C Q, et al. Metal-catalyzed CO_2 upcycling into carbon material for efficient persulfate activation in decontamination [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362(P2):131684.

[19] Anushree C, Nanda G K D, Philip J. Efficient dye degradation via catalytic persulfate activation using iron oxide-manganese oxide core-shell particle doped with transition metal ions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021,337:116429.

[20] Xiao S, Cheng M, Zhong H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,384:123265-123265.

[21] Gong Y, Tang J, Zhao D. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: a review [J]. Water Research, 2016, 89:309-320.

[22] Fan J H, Gu L, Wu D L, et al. Mackinawite (FeS) activation of persulfate for the degradation of p -chloroaniline: surface reaction mechanism and sulfur-mediated cycling of iron species [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,333:657-664.

[23] Xiang Y P, Zhu A L, Guo Y Y, et al. Decreased bioavailability of both inorganic mercury and methylmercury in anaerobic sediments by sorption on iron sulfide nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:127399.

[24] You Y Y, Huang S B, He Z. Activation of persulfate for degradation of sodium dodecyl sulfate by a hybrid catalyst hematite/cuprous sulfide with enhanced FeIII/FeII redox cycling [J]. Chemosphere, 2022,295: 133839.

[25] Chen H, Zhang Z L, Feng M B, et al. Degradation of 2,4-

dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,313:498−507.

[26] Yuan Y M, Tao H, Fan J H, et al. Degradation of p −chloroaniline by persulfate activated with ferrous sulfide ore particles [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,268:38−46.

[27] Sühnholz S, Gawel A, Kopinke F D, et al. Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,423:130102.

[28] Mei S, Han M Y, Hao J T, et al. Sponge−based FeS activated persulfate coupled with biodegradation for highly efficient removal of tetracycline: batch and column validation [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,68:106451.

[29] Zhang Y, Wang L, Li F Y, et al. Lignin−coated liquid metals−induced synthesis of deep eutectic solvent−based hydrogels with environmentally tolerant for strain sensors [J]. Industrial Crops and Products, 2024,222:119722.

[30] Tian R R, Liu Q, Zhang W, et al. Preparation of lignin−based hydrogel and its adsorption on Cu^{2+} ions and Co^{2+} ions in wastewaters [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018,28(6):2545−2553.

[31] Zhang C F, Feng D, Wang D, et al. Synthesis of lignin sphere−based carbon−coated nZVI nanocomposites for efficient activation of persulfate to degrade 2,4−dichlorophenol [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(5):110661.

[32] Tan J Q, Wang J J, Tan Z J, et al. Efficient activation of peroxydisulfate by a novel magnetic nanocomposite lignin hydrogel for contaminant degradation: radical and nonradical pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,451:138504.

[33] Dong L Y, Hu Z X, Xia Y J, et al. Application of novel magnetic lignin hydrogels: activated persulfate degrades pesticide contaminants [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024,675:670−682.

[34] Elangovan R, Philip L, Chandraraj K. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*borassus aethiopum*) [J]. Chemical Engineering Journal, 2008,141(1):99−111.

[35] Choudhary B, Paul D, Singh A. Removal of hexavalent chromium upon interaction with biochar under acidic conditions: Mechanistic insights and application [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017,24:16786−16797.

[36] Wu L Y, Sun Z Q, Zhen Y F, et al. Oxygen vacancy−induced nonradical degradation of organics: Critical trigger of oxygen (O_2) in the Fe–Co LDH/peroxymonosulfate system [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(22):15400−15411.

[37] Xia C Q, Liu Q L, Zhao L, et al. Enhanced degradation of petroleum hydrocarbons in soil by FeS@BC activated persulfate and its mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2022,282: 120060.

[38] Wang B Y, Li Q Q, Lv Y, et al. Insights into the mechanism of peroxydisulfate activated by magnetic spinel $CuFe_2O_4$/SBC as a heterogeneous catalyst for bisphenol S degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,416:129162.

[39] Ding S, Wan J Q, Ma Y W, et al. Water stable SiO_2−coated Fe−MOF−74 for aqueous dimethyl phthalate degradation in PS activated medium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,411:125194.

[40] Hussain I, Li M Y, Zhang Y Q, et al. Insights into the mechanism of persulfate activation with nZVI/BC nanocomposite for the degradation of nonylphenol [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,311:163−172.

[41] Cheng M X, Ma R, Chai G G, et al. Nitrogen−doped carbonized polyaniline (N−CPANI) for peroxydisulfate (PDS) activation towards efficient degradation of doxycycline (DOX) via the non−radical pathway dominated by electron transfer [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,453:139810.

[42] Liu Y X, Luo R, Li Y, et al. Sandwich−like Co_3O_4/MXene composite with enhanced catalytic performance for bisphenol a degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,347:731−740.

[43] He L F, Zou J, Wu J Y, et al. Highly efficient degradation of emerging contaminants with sodium bicarbonate−enhanced Mn(II)/peracetic acid process: formation and contribution of Mn(V) [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(45):20313−20326.

[44] Li W, Liu B X, Wang Z M, et al. Efficient activation of peroxydisulfate (PDS) by rice straw biochar modified by copper oxide (RSBC−CuO) for the degradation of phenacetin (PNT) [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,395:125094.

[45] GB 8978−1996 污水综合排放标准 [S].
GB 8978−1996 Integrated discharge standard [S].

[46] Deng S S, Liu L Q, Cagnetta G, et al. Mechanochemically synthesized S−ZVIbm composites for the activation of persulfate in the pH−independent degradation of atrazine: Effects of sulfur dose and ball−milling conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,423: 129789.

[47] Liu Y L, Huang Y D, Zhang C, et al. Nano−FeS incorporated into stable lignin hydrogel: a novel strategy for cadmium removal from soil [J]. Environmental Pollution, 2020,264:114739.

[48] Lü T, Ma R G, Ke K, et al. Synthesis of gallic acid functionalized magnetic hydrogel beads for enhanced synergistic reduction and adsorption of aqueous chromium [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,408:127327.

[49] Salgado P, Melin V, Albornoz M, et al. Effects of pH and substituted 1,2−dihydroxybenzenes on the reaction pathway of fenton−like systems [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018,226:93−102.

[50] Li S, Zou J, Wu J Y, et al. Overlooked role of protocatechuic acid in enhancing the selective elimination of sulfonamide antibiotics in Fe(III)/peroxymonosulfate process under actually neutral pH conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,497:154581.

[51] Wang X Z, Chen Z G, He Y T, et al. Activation of persulfate−based advanced oxidation processes by 1T−MoS_2 for the degradation of imidacloprid: performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,451:138575.

[52] Ma X Y, Cui X L, Zhang H, et al. Efficient catalyst prepared from water treatment residuals and industrial glucose using hydrothermal treatment: preparation, characterization and its catalytic performance for activating peroxymonosulfate to degrade imidacloprid [J]. Chemosphere, 2022,290:133326.

作者简介：谢祎林(2001−),男,河南南阳人,长安大学硕士研究生,主要从事地下水污染预测模拟和污染物降解研究.发表论文 2 篇.xie2092580081@126.com.