

引用格式:

彭博尚, 颜智勇, 蔡意祥, 颜鸣扬, 杨霏, 黄小洲. Fe⁰/过硫酸盐降解水中四环素的效能及机理[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2022, 48(4): 468–473.

PENG B S, YAN Z Y, CAI Y X, YAN M Y, YANG F, HUANG X Z. The degradation efficiency and mechanism of tetracycline in water by Fe⁰/persulfate system[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2022, 48(4): 468–473.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



Fe⁰/过硫酸盐降解水中四环素的效能及机理

彭博尚¹, 颜智勇^{1*}, 蔡意祥¹, 颜鸣扬², 杨霏¹, 黄小洲¹

(1.湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128; 2.湖南省环科院环境工程有限责任公司, 湖南 长沙 410014)

摘要: 设计 pH、Fe⁰ 投加量、过硫酸盐(PS)投加量和四环素(TC)初始质量浓度对 TC 去除率影响的单因素试验, 探索 Fe⁰/PS 体系降解 TC 的最适条件; 利用单因素试验的结果, 采用伪一级动力学模型拟合得到 Fe⁰/PS 体系降解 TC 影响因素的反应级数; 通过自由基淬灭试验, 探究 Fe⁰/PS 体系中自由基的种类; 运用液相色谱-质谱探索 TC 在 Fe⁰/PS 体系中的降解产物和降解路径。结果表明: 在 TC 初始质量浓度为 30 mg/L 时, 选择 pH=3.0、PS 投加量为 2.0 mmol/L, Fe⁰ 投加量为 1.00 mmol/L, 温度为 25 °C 的条件, 反应 45 min 后, TC 去除率达 94.11%; PS 投加量、Fe⁰ 投加量和 TC 浓度的反应级数分别为 0.93、0.89、-0.78; ·OH 和 SO₄⁻· 均参与了对 TC 的降解, 其中 SO₄⁻· 发挥主要作用; TC 在 Fe⁰/PS 体系得到有效降解, 其降解产物主要有 6 种化合物, 可能存在羟基重排和脱去羟基 2 种降解路径。

关键词: 过硫酸盐; 零价铁(Fe⁰); 四环素; 去除率; 降解机理

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2022)04-0468-06

The degradation efficiency and mechanism of tetracycline in water by Fe⁰/persulfate system

PENG Boshang¹, YAN Zhiyong^{1*}, CAI Yixiang¹, YAN Mingyang², YANG Fei¹, HUANG Xiaozhou¹

(1.College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 2.Hunan Academy of Environmental Sciences Environmental Engineering Co. Ltd, Changsha, Hunan 410014, China)

Abstract: A single-factor experiment was designed to investigate the effects of the pH, Fe⁰ dosage, persulfate(PS) dosage and tetracycline(TC) initial mass concentration on the TC removal rate to explore the optimum conditions for the Fe⁰/PS system to degrade TC. Using the results of single factor test and pseudo first-order kinetic model, the reaction order of the influencing factors of TC degradation in Fe⁰/PS system was obtained. The types of free radicals in Fe⁰/PS system were determined by free radical quenching test. The degradation products and pathways of TC in Fe⁰/PS system were studied by liquid chromatography-mass spectrometry. The results showed that when the initial mass concentration of 30 mg/L TC, the pH 3.0, at the dosage of PS 2.0 mmol/L, the dosage of Fe⁰ 1.00 mmol/L and 25 °C temperature, the removal rate of TC reached 94.11% after 45 min. The reaction orders of PS dosage, Fe⁰ dosage and TC concentration were 0.93, 0.89 and -0.78, respectively; ·OH and SO₄⁻· were involved in the degradation of TC, in which SO₄⁻· played a major role. TC was effectively degraded in Fe⁰/PS system, and its degradation products mainly included 6 compounds. There may be two degradation paths: hydroxyl rearrangement and hydroxyl removal in the studied system.

Keywords: persulfate; zero-valent iron(Fe⁰); tetracycline; removal rate; degradation mechanism

收稿日期: 2021-03-25

修回日期: 2021-04-21

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07206001)

作者简介: 彭博尚(1995—), 男, 湖南长沙人, 硕士研究生, 主要从事水环境与水处理技术研究, 752346045@qq.com; *通信作者, 颜智勇, 博士, 教授, 主要从事水环境与水处理技术研究, zhyyan111@163.com

抗生素的滥用及其在生物体内代谢率较低,导致环境中频繁地检测出抗生素。而抗生素在环境中长时间存在可致生物产生抗性基因,对生态环境和人类健康造成威胁。抗生素的种类繁多,其中,四环素(TC)是由 4 个苯环化学结构组成的广谱抗生素,因其广谱、经济等优点而被广泛使用。

TC 属于难降解的有机物,简单的处理方法难以奏效,其降解方法主要有物化法^[1]、生物法^[2]和氧化法^[3]等 3 大类,其中 O₃^[4]、Fenton^[5]、光催化氧化^[6]等高级氧化技术被认为是行之有效的方法。有通过活化过硫酸钠产生硫酸根自由基(SO₄⁻)来降解水中有机污染物的方法,由于 SO₄⁻带有极强的标准电极电势,氧化能力与·OH 相比几乎同等^[7-8],且高于臭氧,SO₄⁻同·OH 一样可氧化绝大多数有机污染物^[9]。SO₄⁻可通过加热、金属离子和活性炭类物质等方式活化^[10-11],具有目标污染物选择性小、降解迅速、矿化度高等特点^[12-13]。有通过不同方式活化过硫酸盐(PS)产生 SO₄⁻来降解垃圾渗滤液^[14-15]、双酚 A^[16]和全氟辛烷磺酸盐^[17]等污染物的方法,均获得了较好的降解效果。刘一清等^[18]制备纳米 Fe₃O₄ 作为催化剂,在 PS 投加量为 0.05 mmol/L, Fe₃O₄ 添加量为 1.2 g/L, 初始 pH 为 7.0 的条件下,反应 180 min 后,20 μmol/L 磺胺甲恶唑的去除率为 93.3%。说明在金属离子的活化下,PS 产生 SO₄⁻具有很强的氧化性。上述研究已证实,热、超声、紫外光等方式活化的 PS 氧化污染物均有显著效果,但在实际工程中,热活化可能带来巨大能耗,超声和紫外光不便使用;而铁离子活化 PS 在实际工程中易操作,且对环境没有毒害作用;因此,Fe⁰活化 PS 具有很好的研究意义。目前,大多数研究以优化工艺参数为主,对 PS 技术降解 TC 的机理分析较少。基于此,笔者采用 Fe⁰活化 PS 产生 SO₄⁻来降解 TC,对 Fe⁰/PS 反应体系中的影响因素、降解规律和主导自由基进行研究,并分析 TC 在 Fe⁰/PS 反应体系中的降解产物和降解路径,旨在为实际工程中运用该方法处理四环素废水提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

盐酸四环素购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;纳米零价铁(nZVI)购于超威纳米公司;过硫酸钠、H₂SO₄、NaOH、叔丁醇、异丙醇均为分析纯,二水

合草酸为优级纯,均购于国药集团化学试剂公司。

主要仪器有水浴恒温振荡器(SHZ-B)、分析天平、高效液相色谱仪(Agilent-1200)、pH 计(哈希)、液质联用色谱仪(WATERS TQD)。

1.2 单因素降解试验

在温度 25 °C, TC 初始质量浓度(C₀)为 30 mg/L, Fe⁰投加量为 1.00 mmol/L, PS 投加量为 2.0 mmol/L 的条件下,设 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0 共 5 组 pH 处理,探究不同 pH 对 TC 去除率的影响。

在温度 25 °C, C₀ 为 30 mg/L, pH=3.0, Fe⁰投加量为 1.00 mmol/L 的条件下,设 0.5、1.0、2.0、4.0 mmol/L 共 4 组 PS 投加量处理,探究 PS 投加量对 TC 去除率的影响。

在温度 25 °C, C₀ 为 30 mg/L, pH=3.0, PS 投加量为 2.0 mmol/L 的条件下,设 0.25、0.50、1.00、2.00 mmol/L 共 4 组 Fe⁰投加量处理,探究 Fe⁰投加量对 TC 去除率的影响。

在温度 25 °C, pH=3.0, Fe⁰投加量为 1.00 mmol/L, PS 投加量为 2.0 mmol/L 的条件下,设 30、50、70 mg/L 共 3 组 C₀处理,探究 C₀对 TC 去除率的影响。

每组试验设 3 个平行,测定每个样品中剩余 TC 的质量浓度,取平均值。取 100 mL 已调节好 pH 的一定浓度(C₀)的 TC 于锥形瓶中,再迅速加入试验所需投加量的 Fe⁰和 PS,完成后立即将锥形瓶置于水浴恒温振荡器中,并开始计时。水浴恒温振荡器温度设定为 25 °C,回旋转动,转速设定为 130 r/min。分别于反应开始后 2、5、10、20、30、45 min 取样。

样品使用 0.22 μm 滤膜过滤后,经高效液相色谱(HPLC)测定 TC 的质量浓度(C_t)。HPLC 色谱条件:Agela Technologies C₁₈ 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);紫外检测波长 359 nm;流动相为 31%的乙腈和 69%的 0.01 mol/L 草酸水溶液;流速为 0.8 mL/min,进样体积为 20 μL。

1.3 表观动力学方程建立

对 Fe⁰/PS 氧化体系降解 TC 采用一级动力学模型^[19]进行拟合。为确定动力学参数,通过 1.2 单因素试验中不同 Fe⁰和 PS 投加量及 C₀对应的结果,得出 lg(C₀/C_t)与反应时间(t)的关系式,得到一级表观动力学反应速率常数(k_{ap}),再根据动力学计算原理对 lgk_{ap}和 lgC_t的线性关系进行拟合,最后得到不同条件的反应级数。

1.4 自由基鉴定试验

通过自由基淬灭试验来确定 Fe^0/PS 氧化体系中自由基的种类。根据不同的自由基与不同的淬灭剂的反应速率差异, 选用异丙醇(IPA)和叔丁醇(TBA)为淬灭剂, 其中, IPA 可同时清扫 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基, TBA 可清扫 $\cdot\text{OH}$ 自由基。设 3 组试验, 根据 1.2 中的结果, 选择最适条件, TC 初始质量浓度为 30 mg/L, 在反应启动前向反应器中分别加入 300 mmol/L 的 TBA、300 mmol/L 的 IPA 和不添加淬灭剂, 按 1.2 中的方法进行 TC 降解试验。每组试验设 3 个平行, 测定每个样品中剩余 TC 的质量浓度, 取平均值。

1.5 降解产物和降解路径分析

根据 1.2 中的结果, 选择最适条件, 按 1.2 中的方法, 利用 Fe^0/PS 降解 TC, 用液质联用色谱仪(LC-MS)检测 TC 的降解产物, 结合质谱数据和化学手段推断出可能存在的 TC 降解产物和 TC 降解路径。LC-MS 检测条件: WATERS BEH C_{18} 色谱柱 (2.1 mm \times 50 mm, 3 μm); 流动相为乙腈和 0.1% 甲酸水梯度洗脱; 流速 0.4 mL/min; 柱温 30 $^\circ\text{C}$; 离子源温度 150 $^\circ\text{C}$; 检测方式为 MS SCAN 和 Daughter SCAN; 脱溶剂气流量 800 L/h; 脱溶剂气温度 400 $^\circ\text{C}$; 锥孔电压 30 V; 碰撞能量 30 eV。

2 结果与分析

2.1 pH 对 TC 去除率的影响

由图 1 可知, 随着溶液的 pH 值从 3.0 变化到 11.0, TC 的去除率呈下降的趋势, 表明酸性条件更有利于 Fe^0/PS 体系产生 $\text{SO}_4\cdot^-$ 氧化降解 TC, 反应体系中 pH=3.0 最适合。

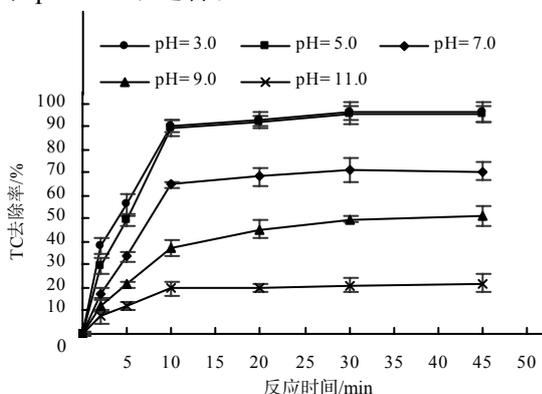


图 1 不同 pH 下 Fe^0/PS 体系对 TC 的去除率

Fig.1 Removal rate of TC by Fe^0/PS system at different pH

2.2 PS 投加量对 TC 去除率的影响

由图 2 可知, 当 PS 投加量从 0.5 mmol/L 增加到 2.0 mmol/L 时, TC 的去除率随体系中 PS 的投加量的增加而提高; 当 PS 投加量增加为 4.0 mmol/L 时, TC 的去除率没有明显提高。综合考虑经济、环境等效益, PS 投加量为 2.0 mmol/L 时最适合。

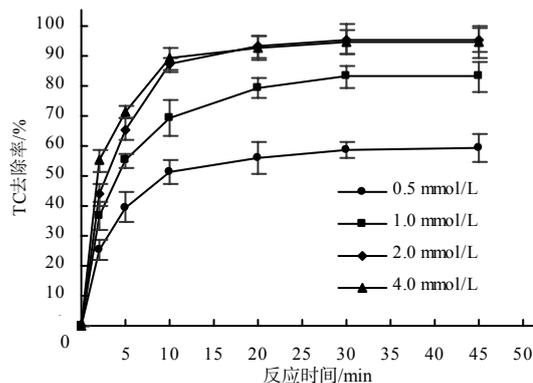


图 2 不同 PS 投加量的 Fe^0/PS 体系对 TC 的去除率

Fig.2 Removal rate of TC by Fe^0/PS system with different PS dosages

2.3 Fe^0 投加量对 TC 去除率的影响

由图 3 可知, 当 Fe^0 投加量在 0.25~1.00 mmol/L 时, TC 去除率随着 Fe^0 投加量的增加而提高; 当 Fe^0 投加量继续增大时, TC 去除率反而有下降的趋势。可见, Fe^0 投加量为 1.00 mmol/L 时最适合。

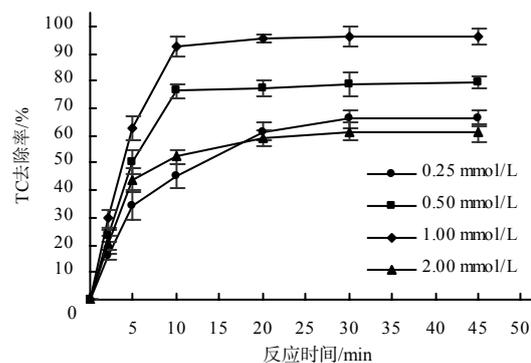
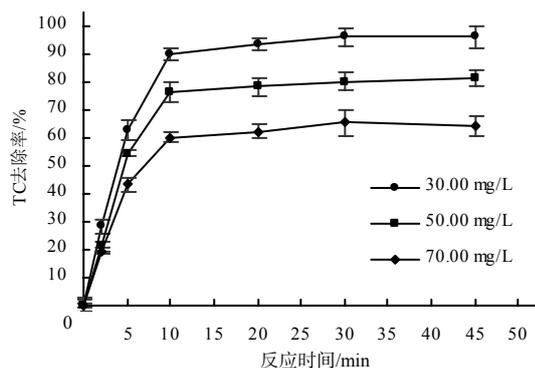


图 3 不同 Fe^0 投加量的 Fe^0/PS 体系对 TC 的去除率

Fig.3 Removal rate of TC by Fe^0/PS system with different Fe^0 dosages

2.4 TC 初始质量浓度对其去除率的影响

由图 4 可知, C_0 分别为 30、50、70 mg/L 的 TC 的去除率依次降低; 反应开始前 10 min 去除率快速提高, 后期降解速率减慢, 去除率趋于稳定。

图 4 不同 TC 初始质量浓度的 Fe⁰/PS 体系对 TC 的去除率Fig.4 Removal rate of TC by Fe⁰/PS system with different initial mass concentrations of TC

2.5 Fe⁰/PS 氧化体系降解 TC 的表观动力学方程和反应级数

通过计算得出, Fe⁰/PS 氧化体系降解 TC 过程中, TC 去除率与 PS 投加量、Fe⁰ 投加量和 C₀ 的拟合方程分别为 $y=0.935 9x-0.830 4$, $R^2=0.963 4$; $y=0.892 3x+1.362 5$, $R^2=0.947 7$; $y=-0.780 2x+0.216 3$, $R^2=0.996 2$ 。其中 y 和 x 分别为 $\lg k_{ap}$ 和 $\lg C_t$, 它们的反应级数分别为 0.93、0.89、-0.78。

2.6 Fe⁰/PS 氧化体系降解 TC 的自由基鉴定结果

由表 1 可知, 反应 45 min 时, 在无添加任何猝灭剂的反应器中, TC 的去除率为 94.11%; 在添加 TBA 的反应器中, TC 的去除率为 86.64%, TBA 仅清扫了 ·OH 自由基, TC 的去除率降低了 7.94%; 在添加 IPA 的反应器中, TC 的去除率仅有 41.88%, IPA 同时清扫了 ·OH 和 SO₄⁻· 自由基, TC 的去除率急剧下降, 比无添加任何猝灭剂和添加 TBA 时的 TC 去除率分别降低了 55.50%、51.66%。可见, 在 Fe⁰/PS 体系中, SO₄⁻· 发挥主要作用, ·OH 发挥次要作用。

表 1 添加猝灭剂的 Fe⁰/PS 体系对 TC 的去除率

分组	TC 去除率 %			
	5 min	10 min	30 min	45 min
无猝灭剂组	62.64±5.02	87.44±3.89	93.14±1.73	94.11±6.38
TBA 组	51.02±3.31	81.65±2.27	86.75±4.65	86.64±4.66
IPA 组	36.18±4.14	37.89±3.73	41.12±1.99	41.88±3.08

2.7 TC 的降解产物及路径

对 TC 及其降解产物进行 LC-MS 检测, 结果如图 5、图 6 和表 2 所示。由图 5 和图 6 可知, 降解产物得到了较好的分离, 且在图 6 中几乎没有出

现 TC 的物质峰, 说明 TC 几乎完全降解。由表 2 可知, TC 的降解产物主要有 6 种化合物。

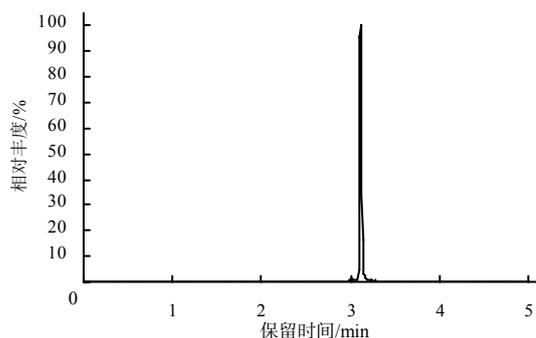


图 5 TC 离子流图

Fig.5 TC ion flow diagram

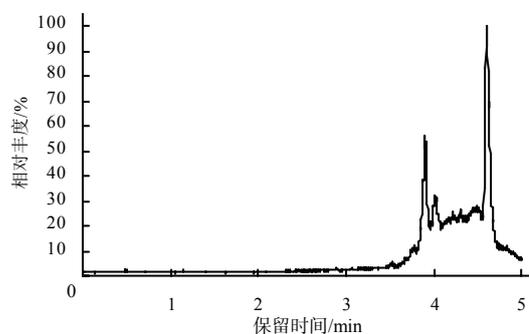
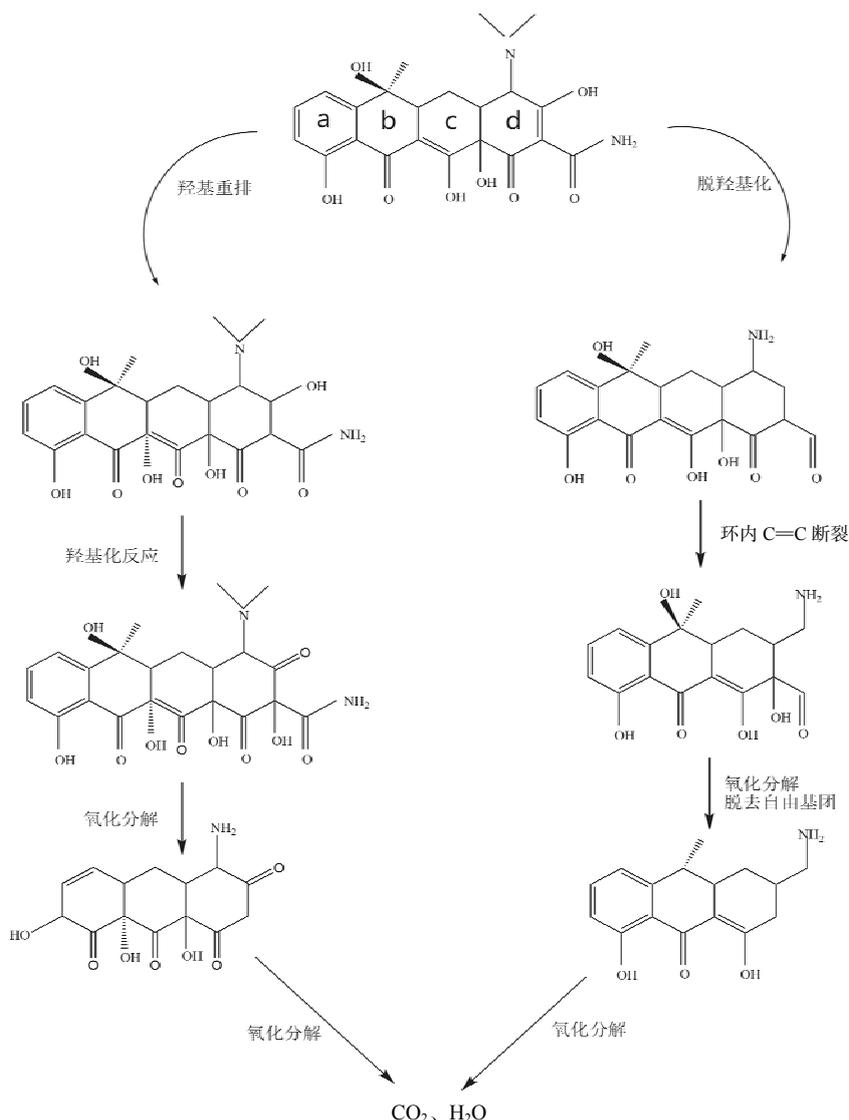
图 6 Fe⁰/PS 体系降解 TC 的降解产物离子流图Fig.6 Ion flow diagram of degradation products of TC degraded by Fe⁰/PS system表 2 Fe⁰/PS 体系降解 TC 的降解产物

Table 2 Degradation products of TC in Fe ⁰ /PS system		
降解产物	分子式	质荷比
化合物 1	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	461
化合物 2	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₁₀	476
化合物 3	C ₁₄ H ₁₅ NO ₇	308
化合物 4	C ₂₀ H ₁₉ NO ₇	398
化合物 5	C ₁₇ H ₁₉ NO ₆	333
化合物 6	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	273

结合质谱数据、相关参考文献^[20-21]和分析结构中可能存在的化学键及化学键是否易断裂推断, 在 Fe⁰/PS 氧化体系中, TC 的降解路径分为 2 条(图 7): A 路径是自由基对 TC 发生了羟基化反应, TC 发生了羟基重排, 然后化合物开环、脱去羟基、羰基等自由基团, 形成中间产物 C₁₄H₁₅NO₇; B 路径是自由基攻击了位于 d 环上的基团, 脱去羟基, 然后 d 环内双键受到自由基的攻击, d 环被打开, 脱去环上的自由基团。最后, 降解产物也有可能直接降解为 CO₂ 和 H₂O。根据 LC-MS 的分析结果, TC 降解前后的官能团及分子结构式发生了变化, 四环素的降解产物分子结构逐渐变得简单。

图7 Fe^0/PS 体系降解 TC 的路径Fig.7 Degradation path of TC in Fe^0/PS system

3 结论与讨论

本研究中,利用 Fe^0/PS 体系降解四环素,酸性条件更有利于 Fe^0/PS 体系产生 $\text{SO}_4\cdot^-$ 氧化降解四环素,这是由于碱性条件下, Fe^0 被投加到溶液中,腐蚀速度减慢,体系中 Fe^{2+} 含量减少^[22],同时在 pH 大于 8 的环境中, Fe^0 表面会形成一层钝化层,阻碍 Fe^{2+} 的生成,从而导致产生的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 减少,对 TC 的氧化降解能力减弱,去除率降低。PS 投加量为 0.5~2.0 mmol/L 时,随着 PS 投加量的增加,体系中 $\text{SO}_4\cdot^-$ 浓度提高,单位浓度的 TC 获得的自由基数量增加,分子间有效碰撞机率得到提高,TC 去除率逐渐增加;当 PS 投加量继续增加时,TC 去除率并未得到明显提高,这可能是由于 PS 浓度过高, $\text{SO}_4\cdot^-$ 会与自身多余的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应生成 SO_4^{2-} ,消耗一部分 $\text{SO}_4\cdot^-$ 。^[23]

在 Fe^0 投加量为 0.25~1.00 mmol/L 时,TC 去除率随着 Fe^0 投加量增加而提高;但当 Fe^0 投加量继续增大时,TC 去除率反而有下降的趋势,这可能是由于 Fe^0 投加量过大时,会释放大量的 Fe^{2+} ,消耗部分 SO_4^{2-} ,此时, Fe^{2+} 与 TC 形成竞争反应,抢夺 SO_4^{2-} ,导致 TC 去除率降低^[24]。可见, Fe^0 投加量要适宜,高于或者低于这个值都不利于 TC 的降解。随着 TC 初始浓度的增加,TC 去除率呈下降的趋势,这是由于 Fe^0 和 PS 的投加量都是固定的,产生的自由基数量也是有限的,对于体系中的 TC 去除绝对量趋于一个固定值,当 TC 初始浓度不断上升时,单位浓度的 TC 获得的自由基数量将减少,TC 的去除率会随之降低;因此,当污染物的总量发生变化时,需要根据污染物的总量重新计算药剂投加量^[25]。综合以上单因素试验结果,总体变化趋势与刘伟建等^[26]的研究结果

基本一致。根据单因素试验得出的最适反应条件： $\text{pH}=3.0$ ，PS 投加量为 2.0 mmol/L ， Fe^0 投加量为 1.00 mmol/L ，温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。自由基鉴定试验中，采用该最适条件，TC 初始质量浓度为 30 mg/L 时，反应 45 min 后无添加任何猝灭剂试验组的 TC 去除率达 94.11% 。

通过一级动力学方程对数据的拟合得到，PS 投加量、 Fe^0 投加量和 TC 初始质量浓度的反应级数分别为 0.93 、 0.89 、 -0.78 ，PS 反应级数最高，对 TC 去除率影响最大。根据自由基淬灭试验结果可知， $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 都参与了氧化降解 TC，其中 $\text{SO}_4\cdot^-$ 发挥主要作用， $\cdot\text{OH}$ 发挥次要作用。根据 LS-MS 数据分析，TC 在 Fe^0/PS 体系得到有效降解，其降解产物主要有 6 种化合物，推断可能存在羟基重排和脱去羟基 2 条降解路径。

参考文献：

- [1] AZHAR M R, ABID H R, PERIASAMY V, et al. Adsorptive removal of antibiotic sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for wastewater treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 500: 88–95.
- [2] YI Q Z, ZHANG Y, GAO Y X, et al. Anaerobic treatment of antibiotic production wastewater pretreated with enhanced hydrolysis: simultaneous reduction of COD and ARGs[J]. *Water Research*, 2017, 110: 211–217.
- [3] SALAZAR C, CONTRERAS N, MANSILLA H D, et al. Electrochemical degradation of the antihypertensive losartan in aqueous medium by electro-oxidation with boron-doped diamond electrode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 319: 84–92.
- [4] 邴吉帅, 陈丽, 张彭义. $\gamma\text{-Fe-Ti-Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化水中布洛芬并阻断溴酸盐生成研究[J]. *环境化学*, 2018, 37(12): 2694–2700.
- [5] 惠劭华, 李一兵, 王雁, 等. 介孔 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维类芬顿氧化降解双酚 A[J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2858–2868.
- [6] LI Q L, KONG H, JIA R R, et al. Enhanced catalytic degradation of amoxicillin with $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ composites via a submerged magnetic separation membrane photocatalytic reactor(SMSMPR)[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(22): 12538–12546.
- [7] 谷得明, 郭昌胜, 冯启言, 等. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术及其在环境治理中的应用[J]. *环境化学*, 2018, 37(11): 2489–2508.
- [8] 范聪剑, 刘石军, 刘哲, 等. 过硫酸盐技术去除水中有机污染物的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(增刊 1): 136–141.
- [9] GUO C, WANG K, HOU S, et al. H_2O_2 and/or TiO_2 photocatalysis under UV irradiation for the removal of antibiotic resistant bacteria and their antibiotic resistance genes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 710–718.
- [10] 余韵, 陆金鑫, 吕贞, 等. 紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制[J]. *环境科学*, 2020, 41(10): 4626–4635.
- [11] 陈卫刚, 武海霞, 樊佳炜. 活性炭非均相活化不同过硫酸盐降解偶氮染料酸性橙 II[J]. *环境工程*, 2020, 38(8): 113–118.
- [12] WACLAWEK S, LUTZE H V, GRÜBEL K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44–62.
- [13] ZHOU Y Y, XIANG Y J, HE Y Z, et al. Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 396–407.
- [14] 付冬彬, 陈盈盈, 王广生, 等. 超声联合热活化过硫酸盐处理垃圾渗滤液[J]. *水处理技术*, 2019, 45(12): 125–128.
- [15] JIANG X, GUO Y H, ZHANG L B, et al. Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate activated with nano Fe^0 immobilized mesoporous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 392–401.
- [16] 钟欣, 吴迪, 张凯欣, 等. 光助 Fe/BiOCl 活化过硫酸盐降解橙黄 II [J]. *环境化学*, 2019, 38(12): 2860–2868.
- [17] 王鸿斌, 王群, 刘义青, 等. 亚铁活化过硫酸盐降解水中双氯芬酸钠[J]. *环境化学*, 2020, 39(4): 869–875.
- [18] 刘一清, 苏冰琴, 陶艳, 等. 磁性纳米 Fe_3O_4 活化过硫酸盐降解水中磺胺甲恶唑[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(9): 2515–2526.
- [19] 黄昱, 李小明, 杨麒, 等. 电-Fenton 法降解青霉素的动力学研究[J]. *环境化学*, 2007, 26(5): 618–621.
- [20] WANG J B, ZHI D, ZHOU H, et al. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ anode[J]. *Water Research*, 2018, 137: 324–334.
- [21] ZHU X D, WANG Y J, SUN R J, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO_2 [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 925–932.
- [22] ZENG J, HU L, TAN X Q, et al. Elimination of methyl mercaptan in ZVI- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system activated with in situ generated ferrous ions from zero valent iron[J]. *Catalysis Today*, 2017, 281: 520–526.
- [23] 左传梅. Fe(II) 活化过硫酸盐高级氧化技术处理染料废水研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [24] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178–188.
- [25] 陈宪方. 黄铁矿活化过硫酸盐处理水中对氯苯胺的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [26] 刘伟建, 朱玲, 包思琪, 等. $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 法去除水中四环素的实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(10): 295–298.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳正