

碱活化过一硫酸盐降解水中三氯生的研究

何娜, 宋秀兰*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要:采用碱活化过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)对水中三氯生(Triclosan, TCS)进行降解,考察了PMS浓度、pH、温度、共存离子和腐殖酸(HA)等对碱/PMS体系处理效果的影响,探究了体系主导自由基和TCS降解路径。结果表明,在PMS浓度为3 mmol/L, pH为10和温度为30℃的条件下反应3 h,初始质量浓度为5 mg/L的TCS降解率可达96.94%;Cl⁻对TCS的降解表现为低质量浓度抑制高质量浓度促进,NO₃⁻和H₂PO₄⁻对TCS降解有促进作用,CO₃²⁻和HA则抑制TCS的降解。自由基捕获实验确定了碱/PMS体系的主导活性氧物种为单线态氧(¹O₂)和超氧自由基(O₂⁻)。LC-MS/MS鉴定了13种主要中间体,并提出了羟基化、醚键断裂、脱氯和开环4种相关反应途径。

关键词:三氯生;过一硫酸盐;碱;自由基;高级氧化

中图分类号:0661.1;X131.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)11-0194-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.036

Degradation of triclosan in water by alkali activated peroxymonosulfate

HE Na, SONG Xiu-lan*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Triclosan in water is degraded by alkali activated peroxymonosulfate (PMS). The effect of PMS concentration, pH, temperature, co-existing ions and humic acid on the treatment effect of alkali/PMS system are investigated. The degradation pathways of triclosan and free radicals in this system are explored. Results show that the degradation rate of triclosan with an initial concentration of 5 mg·L⁻¹ can reach 96.94% in 3 h of reaction when PMS concentration is 3 mmol·L⁻¹, pH is 10 and the temperature is 30℃. Cl⁻ inhibits the degradation of triclosan at low concentration and promotes the degradation at high concentration. Both NO₃⁻ and H₂PO₄⁻ promote the degradation of triclosan. Both CO₃²⁻ and humic acid inhibit the degradation of triclosan. The dominant reactive oxygen species in this system are identified as singlet oxygen (¹O₂) and superoxide radical (O₂⁻) through free radical trapping experiments. Thirteen intermediates are identified by means of LC-MS/MS, and four related reaction pathways are proposed, including hydroxylation, ether bond breaking, dechlorination and ring opening.

Key words: triclosan; peroxymonosulfate; alkali; free radical; advanced oxidation

三氯生(Triclosan, TCS)是一种存在于肥皂、牙膏、化妆品等个人护理用品(PPCPs)中的广谱抗菌剂^[1]。我国每年TCS有近66%排放到河流、土壤和其他介质中。相关监测部门对不同环境介质进行TCS检测发现,珠江流域水体中检测到的TCS质量浓度高达1 023 ng/L^[2]。大量的毒性试验表明,三氯生会对人体、动植物产生毒害作用。Ciniglia等^[3]研究表明,0.5~1 mg/L的TCS可以使大部分藻类失去活性,停止生长。近年来,研究人员在人体血液和组织器官中检测到不同水平的TCS,发现其具有干扰内分泌和致癌的潜在作用^[4-5]。同时,在太阳光的照射下,水体中存在的微量三氯生会转化为毒性较强的二噁英。因此,针对环境中三氯生等微污染物的高效去除技术仍需作进一步探索。

近年来,基于过一硫酸盐(PMS)的高级氧化技术被广泛应用于新兴有机微污染物的去除。目前,

活化PMS的主要技术包括热辐射、紫外光及过渡金属离子和零价金属激活^[6-8]。由于热辐射和紫外光照射对能量的高需求以及金属活化会造成二次污染等问题^[8],上述活化方式在实际应用中受到限制。碱是一种廉价的活化剂,碱活化PMS可以降解苯酚等物质^[9],但未见降解水中三氯生的报道。笔者采用碱活化PMS去除水中TCS,考察了时间、PMS浓度、pH、水中共存离子和腐殖酸等因素对TCS的降解性能影响,确定了碱/PMS体系中的主导自由基种类,阐明了碱活化PMS的机制和降解TCS的可能途径。

1 材料和方法

1.1 试剂

TCS、PMS、NaOH、H₂SO₄、Na₂CO₃、NaCl、NaNO₃、NaH₂PO₄、腐殖酸(HA)、甲醇(MeOH)、叔丁

收稿日期:2023-01-04;修回日期:2023-09-16

基金项目:山西省应用基础研究计划项目(201901D111067)

作者简介:何娜(1998-),女,硕士生,研究方向为水污染控制,3167563852@qq.com;宋秀兰(1967-),女,博士,教授,硕士生导师,研究方向为水污染控制,通讯联系人,xlsong123@163.com。

醇(TBA)、L-组氨酸及对苯醌(BQ),山西国药集团生产,除了HA为化学纯,其余均为分析纯,且无需进一步纯化可以直接使用。实验中溶液的配制均使用超纯水。

1.2 实验方法

将制备好的TCS母液(1 g/L)置于-4℃冰箱中保存备用。将100 mL稀释后的TCS溶液(5 mg/L)加入到锥形瓶中,投加一定量的PMS和NaOH,调节pH至所需值,将锥形瓶置于恒温振荡器中,控制转速为200 r/min。除了温度控制对体系降解的影响实验,所有反应温度控制在30℃。在一定的时间间隔内取样,用0.22 μm滤膜过滤后,取1 mL置于装有0.5 mL甲醇的棕色瓶中淬灭反应,随后用HPLC测定水样中TCS残余浓度。

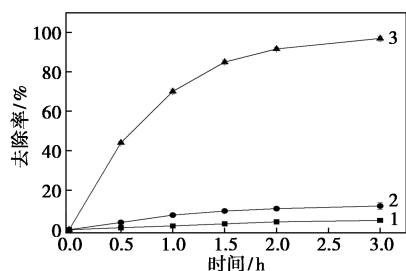
1.3 分析方法

采用安捷伦1260高效液相色谱仪(HPLC)检测TCS浓度;色谱柱为Agilent XDB-C18(4.6 mm×250 mm,5 μm);流动相为V(甲醇):V(超纯水)=90:10;检测波长为280 nm;流速为1 mL/min,进样量为10 μL。自由基识别是通过加入甲醇、叔丁醇、对苯醌和L-组氨酸等淬灭剂,捕获·OH和SO₄⁻、O₂⁻和¹O₂以鉴定反应体系中的活性物种。采用分光光度法测定样品中残余PMS浓度^[10]。采用TOC-V_{CPH}型分析仪(日本,岛津)测定水中总有机碳。采用液相色谱-质谱法(LC-MS)检测TCS降解中间体。

2 结果与讨论

2.1 TCS在不同体系内的降解

为了排除单PMS的非自由基氧化作用以及TCS在碱性环境中分解的影响,在TCS初始质量浓度为5 mg/L、PMS浓度为3 mmol/L、pH 10、温度为30℃的条件下,考察单PMS、单NaOH和碱/PMS体系对TCS的降解情况,结果如图1所示。



1—TCS+NaOH;2—TCS+PMS;3—TCS+PMS+NaOH

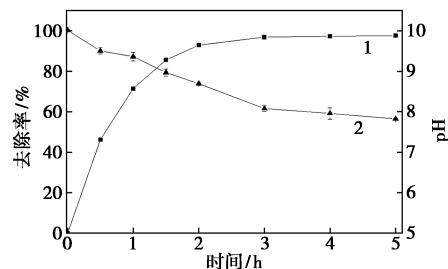
图1 不同体系中TCS的降解

由图1可知,在中性条件下,仅投加PMS对三氯生的降解率较低,约为12%。表明虽然PMS具有强氧化作用^[11],但其直接氧化作用降解TCS的能力有限。单投加NaOH将TCS溶液pH调至10,TCS在碱性环境中结构稳定不易被分解(<5%)。相比之下,碱/PMS体系在反应3 h时对TCS的去除率即可达到96.94%,远高于单PMS和单NaOH贡献之和(16.7%)。表明碱性环境可以激活PMS形成活性氧自由基,从而高效去除TCS。

2.2 不同因素对碱/PMS体系降解TCS的影响

2.2.1 反应时间的影响

在TCS初始质量浓度为5 mg/L、PMS浓度为3 mmol/L、pH为10的条件下,考察反应时间对TCS去除的影响,结果如图2所示。由图2可知,随着反应时间的增加,体系中TCS浓度逐渐降低,3 h时TCS去除率为96.94%;继续延长反应时间去除率趋于稳定,只有约0.7%的提高。表明在反应过程中,碱可以快速激活PMS产生自由基,3 h后体系对水中有机物的降解已达平衡。同时,随着反应的进行,溶液pH呈逐渐下降的趋势,3 h时pH呈中性(7.82)。这是由于PMS在被活化的过程中产生H⁺,从而导致溶液pH降低。故综合考虑反应时间为3 h。



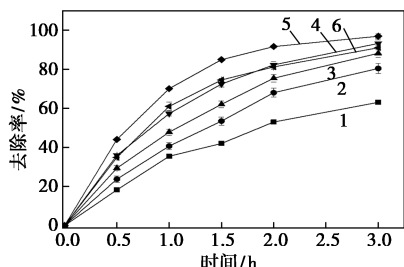
1—对去除率的影响;2—对pH的影响

图2 反应时间对TCS降解的影响

2.2.2 PMS浓度的影响

在TCS初始质量浓度为5 mg/L、pH为10的条件下,考察PMS浓度对体系降解三氯生的影响,结果如图3所示。从图3可知,随着PMS浓度的增加,TCS的降解率呈先上升后下降的趋势。PMS浓度从1 mmol/L提高至3 mmol/L,TCS去除率从63.11%提高到96.94%;继续增加PMS质量浓度至4 mmol/L时,TCS去除率下降了5.91%。根据研究^[12],体系中PMS浓度越高,则产生的活性氧自由基越多,从而导致TCS的去除更高效。但过量PMS的抑制作用,一方面是由于过量的PMS会与

TCS 竞争体系中的活性氧自由基;此外,大量的 PMS 投入会显著降低体系 pH,从而不能极大发挥碱激活的作用。故在后续实验中,PMS 浓度确定为 3 mmol/L。

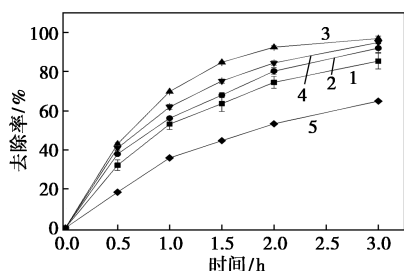


1—1 mmol/L;2—1.5 mmol/L;3—2 mmol/L;4—2.5 mmol/L;
5—3.0 mmol/L;6—4 mmol/L

图 3 PMS 浓度对 TCS 降解的影响

2.2.3 pH 的影响

在 TCS 初始质量浓度为 5 mg/L、PMS 浓度为 3 mmol/L 条件下,考察碱性 pH 对体系降解三氯生的影响,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着溶液 pH 由 8 提高到 10,TCS 降解率从 85% 提高到 96.94%。由此可见,碱激活 PMS 体系在 pH 10 左右时效果较好,且在反应结束后,由于 PMS 降解产生质子,溶液 pH 下降至接近中性。但当体系碱性环境继续提高至 pH 为 12 时,TCS 降解率显著下降 (64.96%)。表明体系中过量的 OH⁻ 对生成的活性自由基造成额外的损耗,进而降低了 TCS 的去除。此外,强碱性环境也会对水处理体系造成腐蚀。因此,综合考虑处理成本及效率,确定最佳 pH 条件为 10。

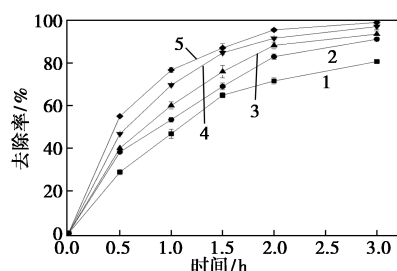


1—pH=8;2—pH=9;3—pH=10;4—pH=11;5—pH=12

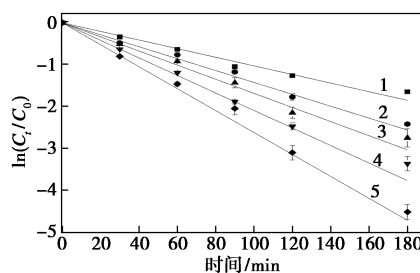
图 4 pH 对 TCS 降解的影响

2.2.4 温度对 TCS 降解的影响

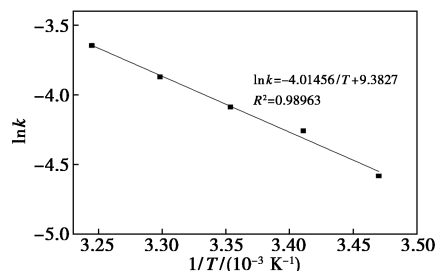
在初始 TCS 质量浓度为 5 mg/L、PMS 浓度为 3 mmol/L、pH 为 10、反应时间为 3 h 的条件下,考察温度对体系降解 TCS 的影响及 TCS 的活化能,结果如图 5 所示。



1—15°C;2—20°C;3—25°C;4—30°C;5—35°C
(a) 温度对 TCS 去除率的影响



1—15°C;2—20°C;3—25°C;4—30°C;5—35°C
(b) 动力学方程拟合



(c) 阿伦尼乌斯方程拟合图

图 5 反应温度对 TCS 降解的影响

从图 5(b) 可知,不同温度下 TCS 的降解均符合准一级动力学。温度越高越有利于 TCS 的降解,随着温度从 15°C 提高到 35°C,表观反应速率常数 k 值由 0.01023 min^{-1} 提高到 0.02607 min^{-1} 。在 30°C 以上的体系中,TCS 几乎可以被完全去除。根据反应动力学原理,升高温度有利于加速分子热运动,进而提高分子间相互碰撞的几率,同时可以提高活化分子百分数,提高 TCS 的降解速率^[13]。综合考虑碱/PMS 体系的处理效能及经济因素,确定反应温度为 30°C。

为了计算该体系中 TCS 的活化能,将反应速率常数与反应温度之间的关系用阿伦尼乌斯方程[见式(1)]拟合,如图 5(c) 所示。结果表明,ln k 与 $1/T$ 具有良好的线性关系。

$$\ln k = \ln A - Ea/RT \quad (1)$$

经计算,碱/PMS 体系中 TCS 的活化能(Ea)为 33.38 kJ/mol。根据研究^[14],Fe₃O₄/PMS 体系中 TCS 的活化能为 34.8 kJ/mol,表明碱的存在可以降

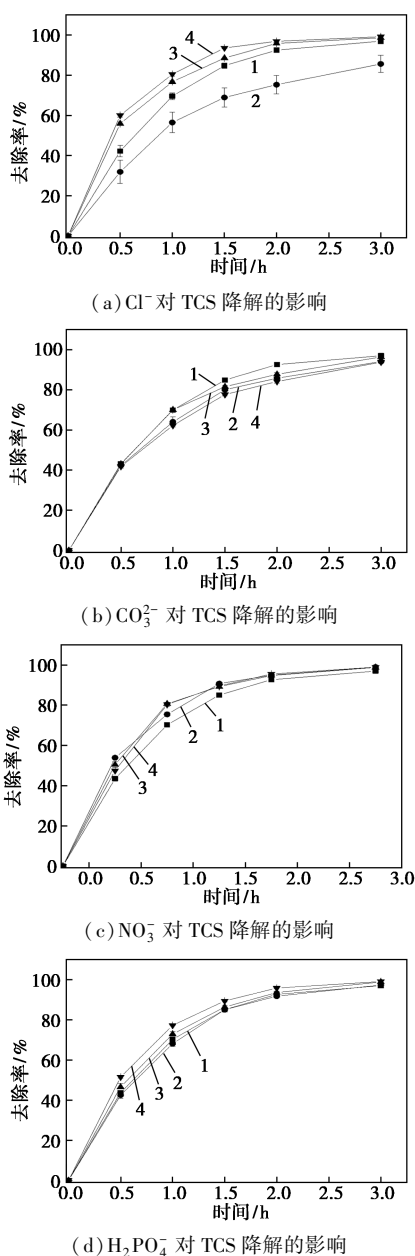
低 TCS 降解所需化学反应的活化能,从而加快处理过程。

2.3 天然水成分对碱/PMS 体系去除 TCS 的影响

在天然水体中,无机阴离子和天然有机物普遍存在,会对基于活性氧的高级氧化反应过程产生潜在影响。因此,系统地进行了共存阴离子和 HA 共存的实验,以了解其对碱/PMS 体系降解 TCS 的影响。

2.3.1 共存阴离子的影响

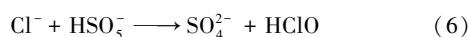
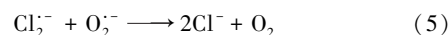
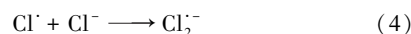
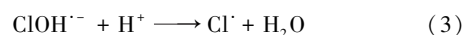
在 TCS 初始质量浓度为 5 mg/L、PMS 浓度 3 mmol/L、pH 10 的条件下,不同浓度共存阴离子 (Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^-) 对 TCS 降解的影响如图 6 所示。



1—0 mmol/L; 2—2.5 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—12 mmol/L

图 6 共存阴离子对 TCS 降解的影响

从图 6(a) 中可以看出, Cl^- 对 TCS 的降解有双重作用。当体系中存在低浓度 Cl^- (≤ 5 mmol/L) 时,碱/PMS 体系中 TCS 降解效果受到明显的抑制。而当体系中 Cl^- 浓度提高至 10 mmol/L 和 12 mmol/L 时, TCS 去除率可达 98.67% 和 99.17%, 促进了 TCS 的降解。在碳纳米管/PMS 体系降解金橙 G 的过程中也呈现出类似的趋势^[15]。这可以从两个方面解释:一方面,低浓度的 Cl^- 作为活性氧自由基清除剂,与 TCS 竞争自由基[式(2)~式(5)];高浓度的 Cl^- 可以被多余的 PMS 氧化生成氧化能力强的 HClO 和 Cl_2 [式(6)~式(7)],补偿了自由基的损耗,促进 TCS 的降解^[16]。



从图 6(b) 可知, CO_3^{2-} 对 TCS 的降解呈抑制作用,是因为 CO_3^{2-} 作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 清除剂会生成氧化性较弱的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$,又由于 CO_3^{2-} 可以提高系统 pH 促进碱激活 PMS,故对 TCS 降解的抑制作用较弱^[17]。由图 6(c) 可知, NO_3^- 能显著促进 TCS 的降解,加快反应速率,可归因于 NO_3^- 可与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 反应生成氧化还原电位较高的 $\text{NO}_3^{\cdot-}$ ^[12]。从图 6(d) 可知, H_2PO_4^- 对 TCS 降解呈促进作用,根据研究^[18], H_2PO_4^- 可以活化 PMS,故增加 H_2PO_4^- 的浓度可将体系中剩余的 PMS 活化为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(8)],从而增加活性氧浓度,促进 TCS 的去除。

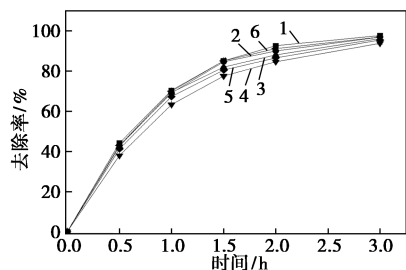


综上可知,无机阴离子在体系中表现出的增强或抑制有机化合物降解的作用,取决于阴离子的浓度以及目标污染物的类型。在葛勇建等^[19]关于碱/PMS 体系处理环丙沙星(CIP)的研究中, CO_3^{2-} 会增强 CIP 的降解,但在本文中 CO_3^{2-} 会轻微抑制 TCS 的去除。表明共存阴离子存在时生成的活性氧对氧化还原电位存在差异的不同污染物的选择性不同,从而对不同污染物表现出不同的影响。

2.3.2 HA 的影响

不同浓度的 HA 对碱/PMS 体系降解 TCS 的影响如图 7 所示。从图 7 可知,HA 的加入对体系降解 TCS 具有抑制作用,HA 浓度由 0 增加到 10 mmol/L 时, TCS 的去除率由 96.94% 降至 94.24%。但随着 HA 浓度的继续增加,体系降解 TCS 的受抑制作用

逐渐减弱。这是由于 HA 分子结构上含有羟基、羧基和羰基等富含电子的基团,会与 TCS 竞争体系中生成的自由基,但由于 HA 分子结构中的醌基可以活化 PMS^[20]。因此,继续增加 HA 浓度时,会促进自由基的生成,进而补偿了消耗自由基造成的对 TCS 降解的抑制作用。

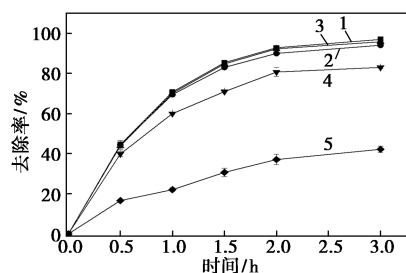


1—0 mmol/L; 2—1 mmol/L; 3—5 mmol/L; 4—10 mmol/L; 5—15 mmol/L; 6—20 mmol/L

图 7 HA 浓度对 TCS 降解的影响

2.4 TCS 的降解机理

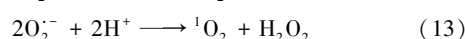
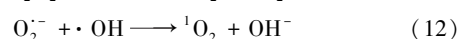
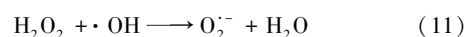
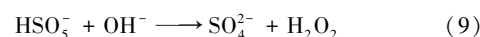
硫酸根自由基和羟基自由基通常被认为是活化 PMS 产生的活性氧。根据自由基和特定有机物之间不同的反应速率,通过自由基清除实验对体系中主导自由基进行了鉴定^[21-23]。不同淬灭剂对 TCS 降解的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,在碱/PMS 体系中,加入 0.1 mmol/L 叔丁醇没有抑制 TCS 的降解,说明 $\cdot\text{OH}$ 不是碱/PMS 体系降解 TCS 的主要自由基。甲醇作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的捕获剂,甲醇加入到该体系中同样无抑制。表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 均不是参与到碱/PMS 体系中的主导自由基。然而,对苯醌作为超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)清除剂,加入 0.01 mmol/L 对苯醌到溶液中, TCS 去除率下降到 89%。说明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是 TCS 降解体系中的自由基之一。此外,当 0.01 mmol/L L-组氨酸加入到体系中时, TCS 去除率只有约 42%,表明单线态氧($^1\text{O}_2$)在 TCS 去除过程中起关键作用。因此,通过自由基淬灭实验,确定碱/PMS 体系的主导自由基为 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。



1—空白; 2—0.1 mmol/L MeOH; 3—0.1 mmol/L TBA; 4—0.01 mmol/L p-BQ; 5—0.01 mol/L L-组氨酸

图 8 不同淬灭剂对 TCS 降解的影响

基于上述研究结果,提出碱/PMS 体系降解 TCS 的活性氧生成机理,具体步骤如式(9)~式(13)所示。反应机理的第 1 步假定为碱催化水解 PMS 生成硫酸根离子和过氧化氢^[9]。初步的自由基清除实验表明,碱活化 PMS 过程中会产生超氧自由基,是由过氧化氢产生的羟基自由基与过量过氧化氢反应生成^[24]。单线态氧作为该体系的主导自由基,一方面,前一阶段形成的羟基自由基和超氧自由基可以反应生成;此外,超氧自由基可以与自身反应生成过氧化氢和单线态氧^[25]。



2.5 TCS 降解产物及路径分析

通过 LC-MS/MS 体系对 TCS 及其中间产物进行分析,从而鉴定碱/PMS 体系降解 TCS 的反应途径。根据检测到的 13 种中间产物,提出了 4 种可能的降解路径,包括苯环上的羟基化、脱氯、开环以及醚键断裂,如图 9 所示。其中, A 途径是 TCS 直接脱氯生成 2-(2,4-二氯苯氧基(P1)苯酚)^[26],在氢离子的取代作用下生成 2-(4 氯苯氧基)苯酚(P2)。P2 在强氧化自由基的作用下发生醚键断裂生成对氯酚(P3)。B 途径中, TCS 的醚键断裂是主要的反应路径^[27]。在 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的攻击下,由于醚基上的 C—O 键的位点相对较弱, TCS 就会分解生成 4-氯苯-1,2-二醇(P4)和 2,4-二氯苯酚(P5)。P5 苯环上的氯被羟基取代后生成氯对苯二酚(P6),自由基的强氧化作用及脱氯后生成对苯醌(P13);此外,也可能脱氯后形成 P3。C 途径中,羟基化是 TCS 降解的途径,可生成中间产物 $\cdot\text{OH}$ -TCS(P7),苯环上进一步羟基取代后生成含 TCS 结构的羟基化 TCS (P8 和 P9)^[27]。生成的羟基化 TCS 均可通过醚键断裂生成 P6。此外, TCS 生成 P7 后,也可被自由基氧化为醌类中间体 P10, P10 发生醚键断裂以及脱氯后形成对苯醌,在之前的研究中也呈现了类似的反应过程^[28]。D 途径是由于高氧化活性自由基的作用, TCS 含氯较少的苯环上发生羟基化反应,开环后生成 2-(2,4-二氯苯氧基)顺丁烯二酸(P11)和 2,4-二氯茴香醚(P12)^[29]。P12 可通过醚键断裂生成 P5。最终,生成的中间产物对氯酚和对苯醌发生开环反应,矿化生成 CO_2 、 H_2O 和 Cl^- 等小分子物质。

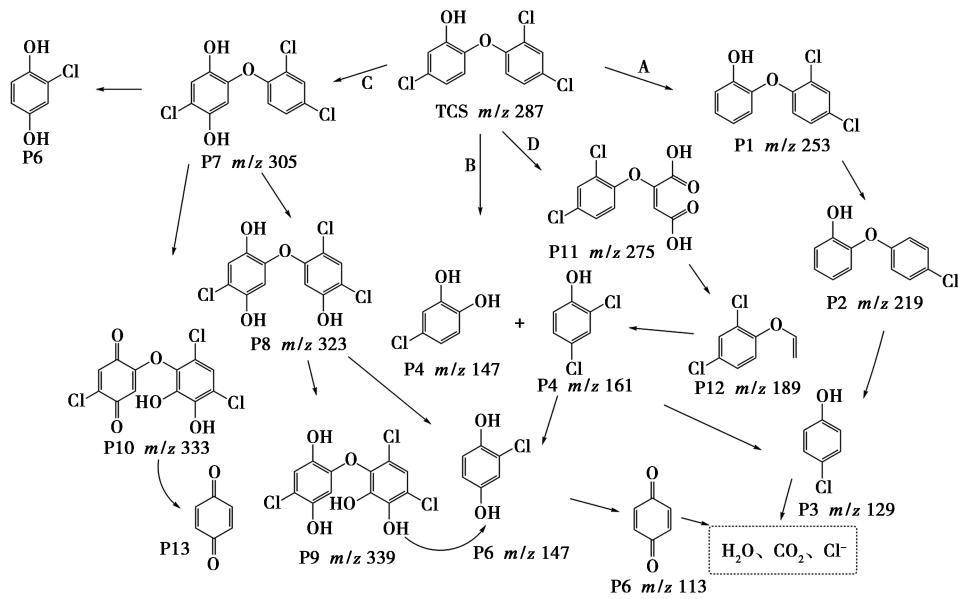
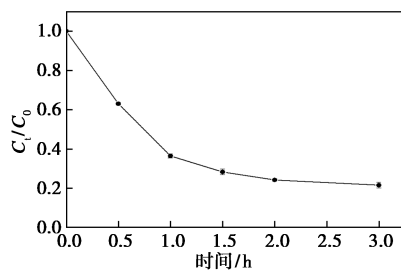
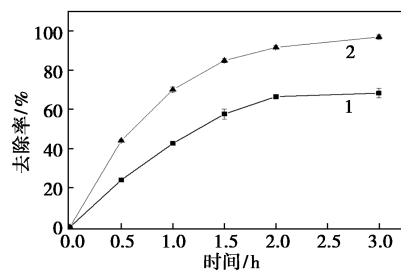


图 9 碱/PMS 体系中 TCS 的降解路径

为了进一步研究碱/PMS 体系降解 TCS 的机制,对 TCS 的矿化程度以及 PMS 的利用效果进行测定,结果如图 10 所示。从图 10(a)中可以看出,约 64% 的 PMS 在 1 h 内快速分解,之后 PMS 分解速率逐渐降低并趋于稳定,反应结束 PMS 利用率可达 78%。说明碱可以激活 PMS,从而降解体系中存在的 TCS。从图 10(b)可知,随着反应时间的增加,TOC 在 2 h 内迅速下降,随后达到一个相对稳定的值,在 3 h 时, TCS 的矿化效率为 68.3%;相同条件下,体系中 5 mg/L TCS 的降解率可达 96.94%。



(a) PMS 利用率



1—TOC 去除率;2—TCS 去除率

(b) TOC 去除率

图 10 碱/PMS 体系中 PMS 利用率及 TCS 矿化度

TCS 并未被完全降解为 CO_2 、 H_2O 等无机物质,说明反应过程中生成了难降解的中间产物。

3 结论

(1) 碱可以有效活化 PMS 实现对水中三氯生的高效降解,且反应结束后溶液体系呈中性,不会腐蚀工业设备。

(2) 随着体系 PMS 浓度及 pH 的提高, TCS 降解率呈先上升后下降的规律;反应温度的提高有利于 TCS 的降解;体系中 Cl^- 对 TCS 降解有双重作用, CO_3^{2-} 和 HA 的存在会抑制 TCS 的降解, NO_3^- 和 H_2PO_4^- 对 TCS 的降解呈较弱的促进作用。

(3) 通过自由基淬灭实验,确定了单线态氧和超氧自由基为碱激活 PMS 体系的主导活性氧物种。

(4) 通过 LC-MS/MS 分析,确定了 13 种降解 TCS 的中间体,并提出了苯环脱氯、羟基化、醚键断裂以及开环 4 种可能的降解途径。

参考文献

- [1] Bever C S, Rand A A, Nording M, *et al.* Effects of triclosan in breast milk on the infant fecal microbiome[J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 467-473.
- [2] Ding T, Lin K, Bao L, *et al.* Biouptake, toxicity and biotransformation of triclosan in diatom *Cymbella* sp. and the influence of humic acid[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 231-242.
- [3] Ciniglia C, Cascone C, Giudice R L, *et al.* Application of methods for assessing the geno- and cytotoxicity of Triclosan to *C. ehrenbergii* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(3): 227-232.

- [4] Magro C, Mateus E P, Paz-Garcia J M, *et al.* Emerging organic contaminants in wastewater: Understanding electrochemical reactors for triclosan and its by-products degradation [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125758.
- [5] Quan B, Li X, Zhang H, *et al.* Technology and principle of removing triclosan from aqueous media: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122185.
- [6] Li T, Lu S, Lin W, *et al.* Heat-activated persulfate oxidative degradation of ofloxacin: Kinetics, mechanisms, and toxicity assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433(P3): 133801.
- [7] Lu Y X, Ding Z K, Zhang J Q, *et al.* Degradation of atrazine by UV/PMS in phosphate buffer [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019, 28(4): 2735-2744.
- [8] 关英红, 孙维敬, 王盼盼. PMS/Fe⁰ 体系中自由基产率比及莠去津降解动力学 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2022, 54(2): 50-58.
- [9] Qi C D, Liu X T, Ma J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280-288.
- [10] Liang C, Huang C F, Mohanty N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [11] 太原理工大学. 过一硫酸盐在降解氮杂环化合物中的应用及降解方法: CN202111406601.9 [P]. 2022-01-14.
- [12] Song Q, Feng Y, Wang Z, *et al.* Degradation of triphenyl phosphate (TPhP) by CoFe₂O₄ activated peroxymonosulfate oxidation process: Kinetics, pathways, and mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 681: 331-338.
- [13] Zhao Y, Zhao Y S, Zhou R, *et al.* Insights into the degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by α -MnO₂ nanowire-activated persulfate: Catalytic performance and kinetic modeling [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(42): 35441-35448.
- [14] Song X L, Ren C W, Zhao Q Y, *et al.* Simultaneous removal of Cr(VI) and triclosan from aqueous solutions through Fe₃O₄ magnetic nanoscale-activated persulfate oxidation [J]. *Chemical Engineering*, 2020, 381: 122586.
- [15] 张黎明, 陈家斌, 房聪, 等. Cl⁻ 对碳纳米管/过一硫酸盐体系降解金橙 G 的影响 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(12): 3591-3600.
- [16] Fu H, Zhao P, Xu S, *et al.* Fabrication of Fe₃O₄ and graphitized porous biochar composites for activating peroxymonosulfate to degrade p-hydroxybenzoic acid: Insights on the mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121980.
- [17] Burns J, Cooper W, Ferry J, *et al.* Methods for reactive oxygen species (ROS) detection in aqueous environments [J]. *Aquatic Sciences*, 2012, 74: 683-734.
- [18] Lou X, Wu L, Guo Y, *et al.* Peroxymonosulfate activation by phosphate anion for organics degradation in water [J]. *Chemosphere*, 2014, 117(1): 582-585.
- [19] 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 等. 碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星 [J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5116-5123.
- [20] Westerhoff P, Mezyk S P, Cooper W J, *et al.* Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4640-4646.
- [21] Neta P, Grodkowski J. Rate constants for reactions of phenoxyl radicals in solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2005, 34(1): 109-199.
- [22] Lei Y, Chen C S, Tu Y J, *et al.* Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by CuO-Fe₃O₄: Mechanism, stability, and effects of pH and bicarbonate ions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 6838-6845.
- [23] Xu Z, Jing C, Li F, *et al.* Mechanisms of photocatalytic degradation of monomethylarsonic and dimethylarsinic acids using nanocrystalline titanium dioxide [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(7): 2349-2354.
- [24] Xu L J, Wang J L. Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18): 10145-10153.
- [25] Chong S, Zhang G M, Zhang N, *et al.* Diclofenac degradation in water by FeCeO_x catalyzed H₂O₂: Influencing factors, mechanism and pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 334: 150-159.
- [26] Song Z, Wang N, Zhu L, *et al.* Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 198-199: 379-387.
- [27] Wang S, Wang J. Activation of peroxymonosulfate by sludge-derived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356(September, 2018): 350-358.
- [28] 胡晓欣. 活化过硫酸盐技术去除土壤中三氯生的研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2018.
- [29] Trenholm R A, Vanderford B J, Lakshminarasimhan N, *et al.* Identification of transformation products for benzotriazole, triclosan, and trimethoprim by aerobic and anoxic-activated sludge [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2020, 146(9): 1-10. ■