

高铁酸盐体系中高价铁氧中间体 对双酚 A 的降解研究

林洋仟¹, 杨学珂^{2*}, 李贤胜¹, 杨盈¹, 殷翰墨¹, 徐西蒙¹

(1.昆明理工大学建筑工程学院, 云南昆明 650500; 2.昆明清源自来水有限责任公司, 云南昆明 650217)

摘要:以典型内分泌干扰物双酚 A (BPA) 为目标污染物, 研究了高铁酸钾 [Fe(VI)] 对其的去除效果及机理。通过高效液相色谱仪、离子色谱仪等手段考察了 pH、Fe(VI) 投加量和共存离子等因素对 BPA 去除效果的影响。结果表明, 在 pH 为 8.0、Fe(VI) 与 BPA 浓度比为 30:1 时, 反应 10 min 后 BPA 的降解率达到 81.5%。Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻ 等共存阴离子未影响 Fe(VI) 体系的氧化能力, 但 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 因加速了 Fe(VI) 自分解而抑制了 BPA 降解。通过淬灭实验对体系中的活性氧物种进行识别, Fe(VI) 及其高价铁氧中间体 Fe(V)/Fe(IV) 在氧化 BPA 中起主导作用。在实际水体(自来水、市政二级出水和地下水)中, Fe(VI) 氧化体系对 BPA 的降解未受到明显影响, 证实其具有较高的环境适应性。

关键词: 高铁酸钾; 双酚 A; 影响因素; 共存离子; 实际水体

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)04-0164-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.031

Oxidation degradation of bisphenol A by high-valent iron oxide intermediates in ferrate system

LIN Yang-qian¹, YANG Xue-ke^{2*}, LI Xian-sheng¹, YANG Ying¹, YIN Han-mo¹, XU Xi-meng¹

(1. Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Kunming Qingyuan Water Supply Co., Ltd., Kunming 650217, China)

Abstract: The removal effect and mechanism of potassium ferrate (Fe(VI)) on bisphenol A (BPA), a typical endocrine disruptor chemical substance, are studied. The effects of pH value, Fe(VI) dosage, and coexisting ions on the removal efficiency of BPA are investigated through using high-performance liquid chromatography (HPLC), ion chromatography, and other measurements. The results show that the degradation rate of BPA reaches 81.5% after 10 minutes of reaction at a pH of 8.0 and a Fe(VI) to BPA concentration ratio of 30:1. The co-existed anions including Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ and HCO₃⁻ exert negligible effect on the oxidation ability of Fe(VI) system, while Ca²⁺ and Mg²⁺ both accelerate the self-decomposition of Fe(VI) and therefore suppress the degradation of BPA. The reactive oxygen species in the system are identified through quenching experiments, and Fe(VI) and its intermediate high valence product Fe(V)/Fe(IV) play a dominant role in the oxidation of BPA. In some real water bodies (tap water, municipal secondary effluent, and groundwater), no obvious negative effects on degradation of BPA by Fe(VI) oxidation system have been observed, indicating a high adaptability.

Key words: potassium ferrate; bisphenol A; influence factor; coexisting ions; real waters

随着经济社会的迅猛发展及人们生活水平的提高, 水体中的污染物不再仅仅局限于重金属、氮、磷等。近年来, 具有生物毒性、累积性以及环境持久性的有毒有害化学物质在市政污水中被频繁检出, 由于尚未纳入环境管理或现有管理措施不足, 加之对生态环境和人体健康均存在潜在威胁, 其深度处理技术的开发开始受到广泛专注。内分泌干扰物 (Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs) 是一类典型的新污染物。EDCs 使用量大、种类繁多, 被广泛应用于各种高分子材料、精细化工用品及日常生活用品的制造过程^[1]。在我国, 污水处理厂出水、主要水系及其沉积物、湖泊、垃圾渗滤液中均可检测出

EDCs 的存在, 其含量仍在 ng/L 或 ng/g 级别^[2-4]。

在水环境污染修复领域, 高铁酸盐 [Fe(VI)] 因其独特的环境友好特性而备受关注, 尤其是在饮用水处理及市政污水深度处理等方面具有广泛地应用前景^[5-6]。与传统的氧化剂相比, Fe(VI) 具有更强的水体 pH 适应性和更高的氧化还原电位, 能够在较宽的 pH 范围内快速氧化低浓度的有机微污染物, 同时还兼具混凝、杀菌及除藻功能^[6-8]。此外, Fe(VI) 的氧化性还表现出突出的选择性, 对水中共存的背景杂质有很强的抵抗力, 可以规避其干扰, 实现对目标污染物的高效选择性氧化^[9]。研究证实^[10], Fe(VI) 可在数分钟内基本完全去除含有供

收稿日期: 2023-12-20; 修回日期: 2024-02-02

基金项目: 云南省科技厅重点研发计划项目 (202203AC100004); 云南省教育厅科学研究基金 (2023Y0430)

作者简介: 林洋仟 (1997-), 男, 硕士生, 主要从事水体新兴污染物处理技术研究, 20212210114@stu.kust.edu.cn; 杨学珂 (1989-), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事饮用水水质提升研究, 通讯联系人, 2590356434@qq.com。

电子基团的有机污染物。与有机污染物反应时, Fe(VI)首先被还原为中间价态的 Fe(IV)/Fe(V), Fe(IV)/Fe(V)性质不稳定,会快速自分解或进一步通过电子转移与有机污染物反应,这一过程中,由于 H₂O 和 O₂ 的参与,体系内又会生成包括羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、单线氧($^1\text{O}_2$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)在内的其他活性氧物种^[11]。因此,目标污染物的氧化涉及多种活性氧物种的共同参与,而主导活性氧物种的种类正是决定体系氧化能力及选择性的关键,应进行充分明晰。

基于此,笔者以双酚A(Bisphenol A, BPA)这一典型EDC为目标污染物,开展了高铁酸钾对其的去除效能及机理研究,考察了pH、Fe(VI)投加量和共存离子等影响因素对其去除效果的影响,明确了体系内氧化BPA的主导活性氧物种,并进一步考察了各类实际水体中Fe(VI)体系氧化能力的抗干扰性。

1 材料和方法

1.1 药品与仪器

BPA(分析纯,纯度>98%)、高铁酸钾(分析纯,纯度≥95%),上海麦克林生化科技有限公司生产;乙腈(HPLC级)、甲醇(HPLC级),赛默飞世尔科技有限公司生产;甲酸、盐酸羟胺、硼砂、氯化钠、碳酸氢钠、硝酸钠、氯化钙、氯化镁、L-组氨酸、对苯醌、甲基苯基亚砷(PMSO),均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产。实验中所有溶液均由超纯水配置。实际水体活性测试部分使用的地下水取自昆明市嵩明县,市政污水二级出水取自昆明市倪家营污水处理厂。

恒温磁力加热搅拌器(MMS9Pro, JOANLAB);高效液相色谱仪(Ultimate 3000, Thermo);离子色谱(ICS-1100, Thermo);pH计(pHS-3C, 上海雷磁)。

1.2 实验方法

BPA 污染物储备液的制备:称取 40 mg 双酚 A 粉末置于 250 mL 烧杯中,加入超纯水后置于超声波清洗机中超声 60 min 至完全溶解,移至 1 L 容量瓶中定容,配置得到 40 mg/L 的 BPA 储备液,低温避光保存,使用时稀释至所需浓度。

硼酸缓冲溶液的制备:取 2.473 2 g 硼酸置于烧杯中,加入超纯水,磁力搅拌至充分溶解,之后移至 1 L 容量瓶中定容,得到硼酸缓冲溶液。

Fe(VI)氧化BPA实验:取50 mL BPA储备液,用缓冲溶液定容至100 mL,得到20 mg/L的BPA溶液,移至250 mL烧杯,将一定量的高铁酸钾加入反

应液中,在一定温度下搅拌并开始计时,反应过程中在不同时间点取2 mL上清液移至预先加入过量盐酸羟胺淬灭剂的试管中,用0.22 μm有机相滤膜过滤后测定BPA浓度。

淬灭实验:在进行Fe(VI)氧化BPA实验前先在反应液中加入过量的淬灭剂(叔丁醇、甲醇、L-组氨酸、PMSO)进行活性氧物种的淬灭,测定BPA的浓度。

共存离子影响实验:在Fe(VI)氧化BPA实验中加入一定浓度的阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻),分析其对Fe(VI)氧化降解BPA的影响程度。

1.3 测试及分析方法

通过高效液相色谱仪测定BPA浓度:色谱柱为SHIMADZU(C18 5 nm, 250 mm×4.6 mm),流动相为MeOH和超纯水[V(MeOH):V(超纯水)=75:25],流速为1 mL/min,柱温为35℃,进样为10 μL,检测波长为225 nm,进样时间为6 min。

BPA的降解可以通过伪一级反应方程拟合:

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

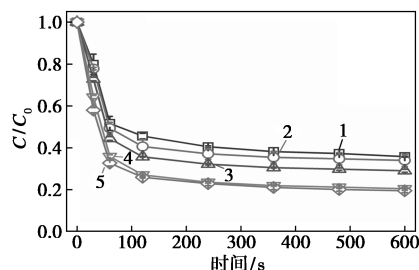
其中: C_t 为特定时间的BPA的浓度,mmol/L; C_0 为初始BPA浓度; k_{obs} 为表观速率常数,s⁻¹; t 为时间,s。

2 结果与讨论

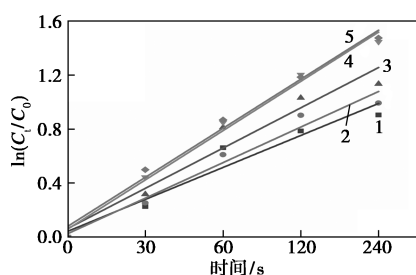
2.1 Fe(VI)降解BPA的影响因素

2.1.1 pH对BPA去除效果的影响

在BPA初始浓度与高铁酸钾浓度比为1:20的条件下,分别在pH为5.0、6.0、7.0、8.0和9.0的缓冲体系中进行BPA的降解反应,按30、60、120、240、360、480、600 s的时间间隔取样后,检测BPA剩余浓度,考察溶液初始pH对BPA去除效果的影响,结果如图1(a)所示。从图1(a)中可以看出,BPA在pH为8.0和9.0的偏碱性条件下降解效果较好,600 s的降解率分别达到79.6%和80.5%。在pH为7.0的中性条件和pH为5.0和6.0的酸性条件下,600 s的降解率仅为71.0%、64.2%、66.0%。



(a) 溶液 pH 对 BPA 去除率的影响



(b) 动力学拟合结果

1—pH=5; 2—pH=6; 3—pH=7; 4—pH=8; 5—pH=9

图 1 溶液 pH 对 BPA 去除率的影响及相关动力学分析

注: $C_0 = 100 \mu\text{mol/L}$, $[\text{Fe}(\text{VI})]_0 : [\text{BPA}]_0 = 20 : 1$, 温度为 25°C 。

将图 1(a) 中的数据进行动力学拟合后, 结果如图 1(b) 及表 1 所示。从图 1(b) 及表 1 中可以看出, pH 为 5.0、6.0 和 7.0 时, 反应速率常数均较低, 均未超过 0.30 s^{-1} , 与活性测试的结果一致。Fe(VI) 在酸性环境下通常具有较高的质子化程度, 大部分以 HFeO_4^- 和 H_2FeO_4 的形式存在, 氧化还原电位较高, 因此能更快地与目标物发生反应^[10]。但是, 酸性环境在促进反应快速发生的同时, 也会削弱 Fe(VI) 自身的稳定性, 引发 Fe(VI) 自分解反应的进行^[11], 即部分 Fe(VI) 在与 BPA 发生反应前就被氧化为 Fe(III) 和 O_2 , 而 O_2 在溶液中的氧化能力不足以降解 BPA, 从而抑制了 BPA 的氧化降解。而在碱性条件下, 反应速率常数显著提高, 可达到 0.36 s^{-1} 。此时 Fe(VI) 的自分解反应变慢, 实际参与 BPA 氧化的有效浓度大。同时, BPA 分子上的羧基官能团在碱性环境下会产生形态变化, 发生去质子化反应, 使其带负电^[12], 而 Fe(VI) 与含富电子基团的物质通常有更高的反应速率^[13-15], 从而进一步提高了二者之间的反应速率, 一定程度上弥补了碱性环境下 Fe(VI) 氧化能力相对较弱的短板。

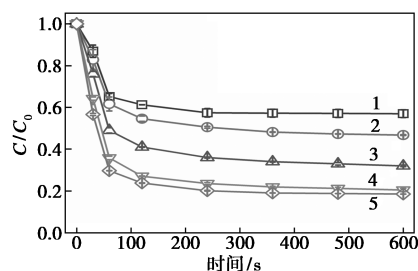
表 1 不同 pH 下的反应动力学参数

pH	动力学方程	R^2	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
5.0	$y = 0.2367t$	0.9426	0.24
6.0	$y = 0.2633t$	0.9716	0.26
7.0	$y = 0.2981t$	0.9477	0.29
8.0	$y = 0.3683t$	0.9894	0.36
9.0	$y = 0.3696t$	0.9941	0.36

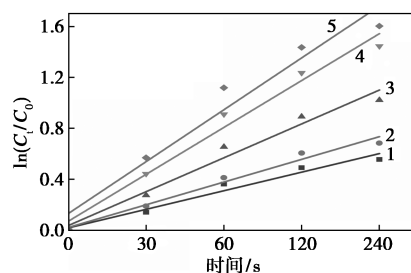
可见, 溶液 pH 对 BPA 去除效率的影响需要综合考虑 Fe(VI) 的氧化能力、稳定性及 BPA 分子的存在形态等, 是多因素综合作用的结果。

2.1.2 Fe(VI) 投加量对 BPA 去除效果的影响

通过改变 Fe(VI) 投加浓度与 BPA 初始浓度的比值, 考察 Fe(VI) 投加量对其去除效果的影响, 结果如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 当 $[\text{Fe}(\text{VI})]_0 : [\text{BPA}]_0$ 为 5:1、10:1、15:1、20:1、30:1 时, BPA 的 600 s 去除率分别为 43.0%、53.2%、68.0%、79.6%、81.5%。显然, 去除率随着 Fe(VI) 投加量的增大而提高。然而, 动力学数据拟合结果如图 2(b)、表 2 所示。从图 2(b)、表 2 中可以看出, 当 $[\text{Fe}(\text{VI})]_0 : [\text{BPA}]_0$ 从 20:1 提高到 30:1 时, BPA 降解反应的 k_{obs} 仅从 0.36 s^{-1} 上升至 0.41 s^{-1} , 而其最终降解率也只增加了 1.90%。这是因为 Fe(VI) 的过量存在会进一步加剧其自分解反应, 导致其在反应液中的实际有效浓度远低于投加浓度,



(a) Fe(VI) 投加量对 BPA 去除率的影响



(b) 动力学拟合结果

1— $[\text{Fe}(\text{VI})] : [\text{BPA}] = 5 : 1$; 2— $[\text{Fe}(\text{VI})] : [\text{BPA}] = 10 : 1$;
3— $[\text{Fe}(\text{VI})] : [\text{BPA}] = 15 : 1$; 4— $[\text{Fe}(\text{VI})] : [\text{BPA}] = 20 : 1$;
5— $[\text{Fe}(\text{VI})] : [\text{BPA}] = 30 : 1$

图 2 Fe(VI) 投加量对 BPA 去除率的影响及动力学分析

注: $C_0 = 100 \mu\text{mol/L}$, pH=8.0, 温度为 25°C 。

表 2 不同 Fe(VI) 投加量下的反应动力学参数

$[\text{Fe}(\text{VI})]_0 : [\text{BPA}]_0$	动力学方程	R^2	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
5:1	$y = 0.1459t$	0.9682	0.24
10:1	$y = 0.1783t$	0.9792	0.26
15:1	$y = 0.2661t$	0.9747	0.30
20:1	$y = 0.3683t$	0.9894	0.36
30:1	$y = 0.4074t$	0.9643	0.41

同时生成了氧化能力较低的活性氧物种,导致体系整体氧化能力也随之下降。

2.1.3 共存离子对 BPA 去除效果的影响

为了评估 Fe(VI)体系在实际水体中对 BPA 的降解能力,在 BPA 初始浓度为 100 μmol/L、[Fe(VI)]₀: [BPA]₀ = 20:1、pH = 8.0、温度为 25℃ 的条件下,向反应溶液中添加了常见的共存阴离子(Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻)及阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺),考察其对 Fe(VI)降解 BPA 的影响,结果如表 3 所示,反应体系中添加的共存离子浓度均设定为 5 mmol/L。

表 3 水中共存离子对 BPA 去除率的影响

共存离子	BPA 去除率/%	共存离子	BPA 去除率/%
空白	79.6	HCO ₃ ⁻	82.4
Cl ⁻	78.3	Ca ²⁺	70.1
NO ₃ ⁻	77.8	Mg ²⁺	72.3
SO ₄ ²⁻	76.1		

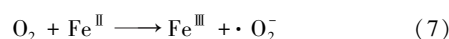
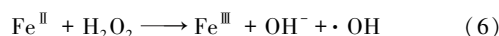
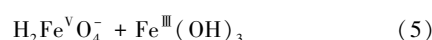
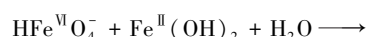
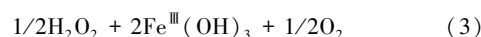
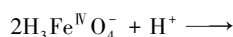
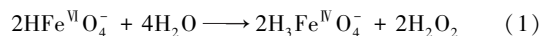
从表 3 中可以看出,Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 离子的存在仅让 BPA 的 600 s 降解率由空白对照组中的 79.6%降低了 1.3%、2.5% 和 1.8%,基本可忽略不计,这与文献[20,22-23]中报道的结果一致,这是由于他们与高铁酸盐的反应性较低。而 HCO₃⁻ 的存在却使降解率提高了 3.1%。在反应过程中,Fe(VI)转移电子会生成 Fe(V)中间体,同样是一种具有较高氧化能力的活性氧物种,而 HCO₃⁻ 可以作为 Fe(V)的稳定剂^[17,21],一定程度阻碍其继续自分解生成无用产物,从而整体提高了体系的氧化能力。另一方面,阳离子的存在对 BPA 降解造成的抑制作用明显高于阴离子,600 s 后的降解率分别降低了 9.5% (Ca²⁺) 和 7.3% (Mg²⁺),这是由于 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 对 Fe(VI)自分解反应的加剧作用^[18]。以上结果表明,常见的水体共存阴离子对 Fe(VI)氧化能力的影响相对微弱,而在水体呈现高硬度特征(即钙镁离子浓度较高)的地区,Fe(VI)氧化体系对目标污染物的去除受到一定程度的抑制。

2.2 活性氧物种识别

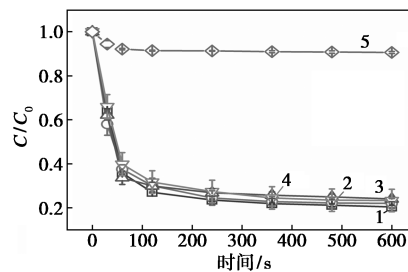
Fe(VI)氧化体系对目标污染物的降解能力极大地依赖于 Fe(VI)自分解程度,即体系内活性氧物种的种类及相对含量。

Fe(VI)体系内包含两类活性氧物种^[18]:非自由基类[Fe(VI)、Fe(V)、Fe(IV)和 ¹O₂]和自由基类(·OH 和 ·O₂⁻)。其中,非自由基活性氧物种主要

来自于 Fe(VI)的自分解[见式(1)~式(5)],而在自分解过程中产生的 Fe(II)与 H₂O₂ 共存,就会发生均相 Fenton 反应[见式(6)~式(7)],进一步生成 ·OH、¹O₂ 和 ·O₂⁻。



为证实 Fe(VI)氧化体系内氧化 BPA 的主导活性氧物种,基于 2.1 结果确定的最优反应条件下进行淬灭实验。通过向反应体系中分别加入过量(均设定为 100 mmol/L)的甲醇(·OH 的淬灭剂)、对苯醌(·O₂⁻ 的淬灭剂)、L-组氨酸(¹O₂ 的淬灭剂)和 PMSO(Fe(VI)中间高价态淬灭剂),考察其对 BPA 降解的抑制效果,结果如图 3 所示。



1—空白;2—甲醇;3—对苯醌;4—L-组氨酸;5—PMSO

图 3 淬灭剂对 BPA 去除率的影响

注: C₀ = 100 μmol/L, [Fe(VI)]₀: [BPA]₀ = 20:1, pH = 8.0, 温度为 25℃。

从图 3 中可以看出,甲醇、对苯醌、L-组氨酸对 BPA 降解的抑制作用均非常微弱,可忽略不计。而加入 PMSO 后,BPA 的降解受到明显抑制,说明在此反应条件下,Fe(VI)及其中间高价态产物 Fe(V)/Fe(IV)是氧化 BPA 的主导活性氧物种。

2.3 实际水体中 Fe(VI)氧化体系降解 BPA 的效果

为评估 Fe(VI)氧化体系在实际水体中的适用性,分别在自来水、市政污水二级出水及地下水中考察了 Fe(VI)对 BPA 的降解效率。各实际水体的基本参数如表 4 所示。

表 4 不同实际水体水质参数

参数	水体		
	自来水	市政污水二级出水	地下水
pH	7.54	7.42	7.75
COD/(mg·L ⁻¹)	10.532	12.682	10.612
TOC/(mg·L ⁻¹)	7.579	5.205	11.450
$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	7.230	5.486	5.914
$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	3.009	2.586	5.627
$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.083	0.198	0.165

各实际水体中 BPA 的去除效果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,在 3 种水体中,BPA 的 600 s 去除率分别为 79.4%、71.7% 和 75.6%。自来水中的 BPA 去除率与超纯水中最为接近。而其他 2 种水体中 BPA 的降解均受到一定程度的抑制,尤其是市政出水。这与水体中杂质的存在息息相关,包括天然有机物、悬浮颗粒、钙镁离子在内的化学组分均与 BPA 分子竞争,引发体系活性氧物种的非目标消耗。然而,即使在水质最为复杂的市政出水中,BPA 的 600 s 去除率依然不低于 70%,这意味着 Fe(VI) 氧化体系保有一定的抗干扰能力,这与高价铁氧化物氧化性的高选择性是分不开的。

表 5 各实际水体中 BPA 的去除效果

共存离子	超纯水	自来水	市政出水	地下水
BPA 去除率/%	79.6	79.4	71.7	75.6

注: $C_0 = 100 \mu\text{mol/L}$, $[\text{Fe(VI)}]_0 : [\text{BPA}]_0 = 20 : 1$, $\text{pH} = 8.0$, 温度为 25℃。

3 结论

(1) 高铁酸盐可以有效去除水中的 BPA, BPA 氧化降解的反应动力学符合伪一级动力学模型。在 $[\text{Fe(VI)}]_0 : [\text{BPA}]_0 = 30 : 1$ 、 $\text{pH} = 8.0$ 、温度为 25℃ 的实验条件下, BPA 的去除率可达 81.5%。

(2) 碱性溶液条件更利于 Fe(VI) 氧化体系对 BPA 的降解。过高的 Fe(VI) 投加浓度会促进 Fe(VI) 自分解反应,降低体系效率。水体中常见共存阴离子对 BPA 的降解干扰较少,而决定水质硬度的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会明显抑制 BPA 的降解。

(3) 通过醇类淬灭实验证实了最优条件下, Fe(VI) 氧化体系内氧化降解 BPA 的主导活性氧物种是 Fe(VI) 及其中间高价态产物 Fe(V)/Fe(IV), 而非传统自由基物种。

(4) 在实际水体(自来水、市政污水二级出水废

水、地下水)中,因杂质的存在,Fe(VI) 氧化体系对 BPA 的降解受到一定程度的抑制,但依然可保持较高的去除率,体现出 Fe(VI) 体系氧化能力的抗干扰性和适应性。

参考文献

- [1] Baravalle R, Ciaramella A, Baj F, *et al.* Identification of endocrine disrupting chemicals acting on human aromatase [J]. *Biochim Biophys Acta*, 2017, 1866(1): 332-345.
- [2] Åke Bergman, Jerrold J Heindel, Susan J, *et al.* State of the science of endocrine disrupting chemicals-2012 [R]. United Nations Environment Program and the World Health Organization, 2013.
- [3] Corrales Jone C, Kristofco L A, Steele W B, *et al.* Global assessment of bisphenol A in the environment [J]. *Dose-Response*, 2015, 13(3): 23-25.
- [4] Yang S H, Morgan A A, Nguyen H P, *et al.* Quantitative determination of bisphenol A from human saliva using bulk derivatization and trap-and-elute liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2011, 30(6): 1243-1251.
- [5] Zheng L, Cui J, Deng Y. Emergency water treatment with combined ferrate(VI) and ferric salts for disasters and disease outbreaks [J]. *Environ Sci Water Res Technol*, 2020, 6: 2816-2831.
- [6] Yang T, Wang L, Liu Y, *et al.* Removal of organoarsenic with ferrate and ferrate resultant nanoparticles: Oxidation and adsorption [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 13325-13335.
- [7] 张静, 王定祥, 张宏龙. 高价锰、铁去除水中新兴有机污染物 [J]. *化学进展*, 2021, 33(7): 1201-1211.
- [8] Tam N T M, Liu Y, Bashir H, *et al.* Efficient removal of diclofenac from aqueous solution by potassium ferrate-activated porous graphitic biochar: Ambient condition influences and adsorption mechanism [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 17(1): 291-291.
- [9] Guan W, Xie Z, Zhang J, *et al.* Preparation and aromatic hydrocarbon removal performance of potassium ferrate [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2014, 2014: 171484.
- [10] Sharma V K. Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant [J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 6(2): 143-156.
- [11] Luo C, Feng M B, Virender K, *et al.* Revelation of ferrate(VI) unimolecular decay under alkaline conditions: Investigation of involvement of Fe(IV) and Fe(V) species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124134.
- [12] Xu G R, Zhang Y P, Li G B. Degradation of azo dye active brilliant red X-3B by composite ferrate solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 1299-1305.
- [13] Davydov N, Zairov R, Mustafina A, *et al.* Determination of fluoroquinolone antibiotics through the fluorescent response of Eu(III) based nanoparticles fabricated by layer-by-layer technique [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 784: 65-71.

(下转第 174 页)

困难。后续研究可尝试建立 ATP 内循环的无细胞酵母体系,从而避免直接添加 ATP 造成的产物分离困难。

参考文献

- [1] 詹谷宇,莫晓燕,席丹.胞嘧啶核苷三磷酸生物合成研究[J].西北药学杂志,1997,(2):81-82.
- [2] 应国清,单剑峰,石陆娥,等.利用啤酒酵母生物合成胞苷三磷酸的研究[J].浙江工业大学学报,2004,(4):68-72.
- [3] Schuknecht H. Disorders of circulation [M]. Cambridge: Pathology of the ear Harvard University Press, 1974:319-330.
- [4] Kittaka M, Giannotta S L, Zelman V, et al. Attenuation of brain injury and reduction of neuron-specific enolase by nicardipine in systemic circulation following focal ischemia and reperfusion in a rat model [J]. Journal of Neurosurgery, 1997, 87(5):731-737.
- [5] Ota C Y, Kimura R S. Ultrastructural study of the human spiral ganglion [J]. Acta Otolaryngol, 1980, 89(1/2):53-62.
- [6] Parvini S, Hamann S R, Martin W R. Pharmacologic characteristics of a medullary hyperalgesic center [J]. The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, 1993, 265(1):286-293.
- [7] 朱军,刘清军,付爱军,等.三磷酸胞苷二钠在重型颅脑损伤中的应用[J].中国综合临床,2004,(11):68-69.
- [8] 刘杰,顾运江.啤酒酵母生物合成胞苷三磷酸的实验研究[J].山东化工,2014(7):24-27.
- [9] 赵瑞.全细胞催化胞苷磷酸化合成三磷酸胞苷的研究[D].南京:南京工业大学,2008.
- [10] Lee Sun-Gu Lee, Lee Jeong-Oh, Yi Jung-Kyu, et al. Production of cytidine 5'-monophosphate N-acetylneuraminic acid using recombinant *Escherichia coli* as a biocatalyst [J]. Biotechnol Bioeng, 2002, (80):516-524.
- [11] Garcia N L, Cabrera Z, Urrutia P, et al. Recent advances in enzymatic and chemoenzymatic cascade processes [J]. Catalysts, 2020, 10(11):1258-1277.
- [12] Wu S, Zhi L J C. Whole-Cell cell cascade biotransformations for one-pot multistep organic synthesis [J]. Chemcatchem, 2018, 10(10):2164-2178.
- [13] Li Z, Li F, Cai L, et al. One-pot multienzyme synthesis of rare ketoses from glycerol [J]. J Agr Food Chem, 2020, 68(5):1347-1353.
- [14] 李彬春,张甜,吉亚茹,等. α -L-鼠李糖苷酶以催化活性包涵体形式异源表达及其酶学性质[J].食品科学,2018,39(14):79-84.
- [15] Zhang Y J B A. Substrate channeling and enzyme complexes for biotechnological applications [J]. Biotechnol Adv, 2011, 29(6):715-725.
- [16] Gourinchas G, Busto E, Killinger M, et al. A synthetic biology approach for the transformation of *L*- α -amino acids to the corresponding enantiopure (*R*)- or (*S*)- α -hydroxy acids [J]. Chemical Communications, 2015, 51(14):2828-2831.
- [17] Dowolf W E, Fullin F A, Schramm V L J O B C. The catalytic site of AMP nucleosidase. Substrate specificity and pH effects with AMP and formycin 5'-PO₄ [J]. J Biol Chem, 1979, 254(21):10868-10875.
- [18] Kadziola A, Jepsen C H, Johansson E, et al. Novel class III phosphoribosyl diphosphate synthase: Structure and properties of the tetrameric, phosphate-activated, non-allosterically inhibited enzyme from *Methanocaldococcus jannaschii* [J]. J Mol Biol, 2005, 354(4):815-828. ■
- [14] Pinacho D G, Sánchez-Baeza F, Marco M P. Molecular modeling assisted hapten design to produce broad selectivity antibodies for fluoroquinolone antibiotics [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(10):4527-4534.
- [15] Monfort O, Usman M, Soutrel I, et al. Ferrate(VI) based chemical oxidation for the remediation of aged PCB contaminated soil: Comparison with conventional oxidants and study of limiting factors [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 355:109-117.
- [16] Yang B, Ying G G, Zhao J L, et al. Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents [J]. Water Research, 2012, 46(7):2194-2204.
- [17] Manoli K, Maffettone R, Sharma V K, et al. Inactivation of murine norovirus and fecal coliforms by ferrate(VI) in secondary effluent wastewater [J]. Environ Sci Technol, 2020, 54:1878-1888.
- [18] Ma L, Lam W, Lo P K, et al. Ca²⁺-induced oxygen generation by FeO₄²⁻ at pH 9-10 [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(9):3012-3016.
- [19] Zhu J, Yu F, Meng J, et al. Overlooked role of Fe(IV) and Fe(V) in organic contaminant oxidation by Fe(VI) [J]. Environ Sci Technol, 2020, 54:9702-9710.
- [20] Feng M, Wang X, Chen J, et al. Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate(VI): Effects of water constituents and oxidized products [J]. Water Res, 2016, 103:48-57.
- [21] Luo M, Zhang H, Zhou P, et al. Graphite (GP) induced activation of ferrate(VI) for degradation of micropollutants: The crucial reduction role of carbonyl groups on GP surface [J]. J Hazard Mater, 2022, 434:128827.
- [22] Yang B, Ying G. Oxidation of benzophenone-3 during water treatment with ferrate(VI) [J]. Water Res, 2013, 47:2458-2466.
- [23] Zheng Q, Wu N, Qu R, et al. Kinetics and reaction pathways for the transformation of 4-tert-butylphenol by ferrate(VI) [J]. J Hazard Mater, 2021, 401:123405.
- [24] Luo Cong, Feng Mingbao, Virender K Sharma, et al. Effect of metal ions on oxidation of micropollutants by ferrate(VI): Enhancing role of Fe(IV) species [J]. Environ Sci Technol, 2021, 55:623-633.
- [25] 邵彬彬,乔俊莲,赵志伟,等.基于高铁酸盐的水污染控制技术研究进展[J].科学通报,2019,64(33):3401-3411.
- [26] Zhang Z, Li X, Zhang C, et al. Combining ferrate(VI) with thiosulfate to oxidize chloramphenicol: Influencing factors and degradation mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1):104625.
- [27] 蒋家倩, Lloyd B. 高铁(VI)盐作为氧化剂和混凝剂用于水和废水处理的开发和应用进展[J].水研究,2002,36(6):1397-1408.
- [28] 丁春生,毛莎,肖毛虎,等.高铁酸钾去除饮用水中二氯乙腈 [J].浙江工业大学学报,2020,48(3):290-294. ■

(上接第 168 页)