

Fe(II) 活化过碳酸钠降解碘帕醇

张泽军¹, 魏红^{1*}, 牛海彦¹, 宋俊其¹, 钮金芬²

(1. 西安理工大学西北旱区生态水利国家重点实验室, 陕西 西安 710048;

2. 西安理工大学应用化学系, 陕西 西安 710048)

摘要:研究了 Fe(II)/SPC 体系去除典型非离子型碘代 X 射线造影剂(ICM)—碘帕醇(IPM)的反应机理。在初始 pH=6.5、Fe(II)浓度为 0.4 mmol/L、过碳酸钠(SPC)浓度为 0.2 mmol/L 的条件下, 10 mg/L 的 IPM 在 10 min 内被完全去除。Cl⁻、NO₃⁻、腐殖酸对 Fe(II)/SPC 体系有轻微抑制作用, HCO₃⁻ 对体系影响较大。三维荧光分析和自由基淬灭实验显示·OH、¹O₂、·O₂⁻和·CO₃⁻是活性物质, ·OH 起主导作用。循环伏安和计时电流曲线测试证实电子转移过程的存在, 同时发现 Fe(II)/SPC 体系存在一定的絮凝作用。液相色谱-质谱鉴定出 IPM 降解过程中可能存在的 10 种中间产物, 利用生态结构活性关系模型(ECOSAR)对其毒性进行了预测, 同时提出了可能的降解路径。此外, Fe(II)/SPC 去除 IPM 过程中, 碘仿(CHI₃)的生成量(0.38 μg/L)低于单独 SPC(0.84 μg/L)体系, 且矿化效果较好。

关键词: Fe(II); 过碳酸钠; 碘帕醇; 高级氧化

中图分类号: X131

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0134-10

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.025

Degradation of iopamidol by Fe(II)-activated sodium percarbonate

ZHANG Ze-jun¹, WEI Hong^{1*}, NIU Hai-yan¹, SONG Jun-qi¹, NIU Jin-fen²

(1.State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2.Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: In this study, the reaction mechanism of Fe(II)/SPC system for the removal of iopamidol (IPM), a typical nonionic ICM, is explored. The degradation of 10 mg/L IPM is completed within 10 min under the conditions that initial pH=6.5, the concentration of Fe(II) is 0.4 mmol/L, and the concentration of sodium percarbonate (SPC) is 0.2 mmol/L. Cl⁻, NO₃⁻ and humic acid exhibit slight inhibitory effect on Fe/SPC system, while HCO₃⁻ demonstrates significantly stronger inhibition effect. Three-dimensional fluorescence analyses and radicals quenching experiments show that ·OH, ¹O₂, ·O₂⁻ and ·CO₃⁻ are the active substances, with ·OH playing a dominant role. Cyclic voltammetry and chronoamperometric analysis confirms the presence of electron transfer process. A noticeable certain flocculation effect is also found in the Fe(II)/SPC system. It is identified by LC-MS that there may exist 10 kinds of intermediate products during IPM degradation process, whose ecotoxicity profiles are predicted by using the Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR) model, enabling proposal of possible degradation pathways. Notably, the formation amount of CHI₃ during the removal process of IPM by Fe(II)/SPC system is 0.38 μg/L, lower than 0.84 μg/L by SPC alone, while demonstrating an enhanced mineralization efficiency.

Key words: Fe(II); sodium percarbonate; iopamidol; advanced oxidation

新兴污染物(ECs)是由农业、工业等人类活动产生的一类化学结构稳定且难生物降解的拟持久性污染物, 涵盖重金属、微塑料、药物活性化合物和个人护理产品(PPCPs)等 3 000 多种化合物^[1]。近年来, 全球范围新冠肺炎等呼吸道疾病的传播, 用于增强软组织、器官及血管成像的一种 PPCPs—碘代 X 射线造影剂(ICMs), 在医学领域高剂量使用^[2]。ICMs 具有亲水性和代谢稳定性, 常规方法不能有效去除, 在全球范围水体中均有检出, 其中城市污水处理厂出水、医疗废水的检出浓度更高^[3]。此外, ICMs 会分解脱碘, 碘原子会与有机物生成具有细胞毒性、遗传毒性和生态毒性的碘代消毒副产物(I-

DBPs)^[4]。因此 ICMs 的去除在近年来备受关注。

高级氧化技术(AOP)是去除有机污染物最有效的方法之一, 过氧化物如过硫酸盐(PS)、过氧化一硫酸盐(PMS)和过氧化氢(H₂O₂)等在 AOP 中使用最广泛^[5]。但是, H₂O₂ 受到有限的 pH(2~4)范围及其液态形式难以运输和储存的阻碍^[6]。PS 和 PMS 的储存更稳定, 且在更宽的 pH 范围内有效, 但添加 PS 或 PMS 后的酸性溶液会对环境构成威胁^[7]。过碳酸钠(Na₂CO₃ · 1.5H₂O₂, SPC), 通常被称为过氧化氢(H₂O₂)的固体替代品, 比液体 H₂O₂ 更稳定, 易于储存和运输。SPC-AOPs 可应用于较宽的 pH 范围, 其氧化产物如 CO₂、H₂O、CO₃²⁻ 和

收稿日期: 2025-02-20; 修回日期: 2025-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51979223); 陕西省自然科学基金资助项目(2022JM-093)

作者简介: 张泽军(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为新兴污染物检测及控制技术, 374109194@qq.com; 魏红(1977-), 女, 教授, 研究方向为新兴污染物检测及控制技术, 通讯联系人, weihong0921@163.com。

HCO₃⁻等通常在自然环境中普遍存在,同时SPC的缓冲作用可以避免环境的不良酸化^[8]。此外,SPC(300美元/t)的价格远低于H₂O₂(1000美元/t)^[9]。因此,SPC-AOPs是水处理领域前景广阔的技术。SPC-AOPs本质为类Fenton反应,SPC的激活是处理污染物的关键步骤,其活化方法主要包括过渡金属、无机金属、紫外、臭氧和微波等。与其他活化方式相比,过渡金属活化效率高,易于分离,其中,铁基催化剂因其可持续性和稳定性的特点而被广泛使用,但狭窄的pH范围限制了其发挥作用。Fe(II)和SPC组成的类Fenton体系能够克服这一劣势,Fe(II)/SPC体系可以有效去除磺胺甲噁唑(SMX)^[10]、全氯乙烯(PCE)^[11]和四环素(TC)^[12]等难降解污染物,羟基自由基(·OH)是主要活性物质。此外有报道称,Fe(II)/SPC体系可以结合Fe(III)混凝作用,提升污染物去除效果^[13]。

Fe(II)活化SPC降解污染物已有较为广泛的应用,但在ICMs降解方面还鲜有报道。本论文以代表性的ICMs(碘帕醇:IPM)为研究对象,考察Fe(II)/SPC体系对ICMs降解效果,探究不同条件、水质因子及其背景对体系降解的影响;分析Fe(III)絮凝作用,结合自由基淬灭实验和电化学测试等方法探究降解机理;推测IPM可能的降解途径及生态毒性变化。为环境水体中ICMs的有效控制提供一定的理论参考价值。

1 材料与方法

1.1 实验材料

IPM(C₁₇H₂₂I₃N₃O₈,纯度≥98%)购自江苏艾康生物医药研发有限公司;SPC(分析纯)和H₂O₂(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司;七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、磷酸二氢钾(KH₂PO₄)、磷酸(H₃PO₄)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(p-BQ)、糠醇(FFA)、N,N-二甲基苯胺(DMA)、腐殖酸(HA)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO₃)和硝酸钠(NaNO₃)均为分析纯,购自福晨化学试剂有限公司;香豆素(C₉H₆O₂)购自上海阿拉丁试剂有限公司;甲醇(色谱级)由Honeywell(美国)提供;配制溶液均使用去离子水(18.2 MΩ cm)。

1.2 实验仪器

pHs-25数显酸度计(上海虹益仪器仪表有限公司)、高效液相色谱仪(Agilent1200,美国安捷伦)、高效液相质谱仪(Ultimate 3000,美国赛默飞)、

紫外-可见分光光度计(DR6000,美国哈希公司)、气相质谱仪(Trace1300,美国赛默飞)、三维荧光分光光度计(FluoroMax-4,美国HORIBA)、超纯水机(UPD-II-10T,四川优普超纯科技有限公司)、电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司)、气浴恒温振荡器(101-AB,天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 IPM的降解实验

配制200 mL、浓度10 mg/L的IPM,调整pH,加入一定量的FeSO₄·7H₂O和SPC,在400 r/min、25℃的条件下反应,一定时间间隔采集1 mL样品,过0.22 μm滤膜,加入装有50 μL Na₂S₂O₃的样品瓶,采用Agilent 1200高效液相色谱仪测定IPM的浓度[Eclipse Plus,4.6×150 mm,5 μm-C₁₈色谱柱,流动相为10%甲醇和90%磷酸盐缓冲液(pH=3.21),检测波长254 nm],降解率根据式(1)计算,并通过拟一级反应动力学模型对降解过程进行拟合[式(2)]:

$$\eta = (1 - C_t/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (2)$$

式中, η 为降解率,%;C₀、C_t分别为0和t时刻的污染物浓度,mg/L;t为时间,min。

1.3.2 H₂O₂浓度测定

H₂O₂浓度通过Hach DR 6000紫外-可见分光光度计测定,标准曲线如式(3)所示。

$$Y = 0.046X - 0.0073 \quad (3)$$

式中,Y为吸光度;X为H₂O₂浓度,mmol/L。

1.3.3 Fe(II)和总铁的测定

Fe(II)和总铁浓度采用国标(HJ/T 345—2007)邻菲罗啉分光光度法测定,测定Fe(II)浓度时不加入盐酸羟胺,标准曲线如式(4)所示。

$$Y = 0.2002X - 0.0016 \quad (4)$$

式中,Y为吸光度;X为Fe(II)或总铁浓度,mg/L。

1.3.4 ·OH的测定

称取0.0292 g香豆素溶于200 mL、500 mg/L的IPM储备液中,使用1.0 mol/L的NaOH或HCl调节反应溶液初始pH,完全溶解后依次加入Fe(II)和SPC/H₂O₂,一定时间间隔采集1 mL样品,过0.22 μm滤膜,通过三维荧光光谱进行分析,在激发波长332 nm、发射波长456 nm的条件下测定7-羟基香豆素吸收强度。

1.3.5 电化学测试

使用标准的三电极电池(铂电极作为工作电极,Ag/AgCl作为参比电极,甘汞电极作为辅助电极),选择0.2 mol/L的Na₂SO₄溶液作为电解质溶

液,通过循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱(EIS,CHI1650E)、线性扫描伏安法(LSV,Zahner IM6)和时间-电流曲线(Ampereometric $i-t$ method)对体系进行电化学测试。

1.3.6 降解产物分析

通过 Ultimate 3000 UPLC-Q Extractive Orbitrap 质谱系统(Thermo Scientific, US)进行分析,系统配备加热电外科电离源。流动相为 0.1%甲酸水溶液(A)和乙腈水溶液(B);色谱柱 Eclipse Plus C₁₈柱(100 mm×4.6 mm, 3.5 μm),柱温 30℃。采用梯度淋洗程序(时间 t :min,流速 v :mL/min,流动相 A,流动相 B):0,0.50,90%,10%;1,0.50,90%,10%;10,0.50,10%,90%;15,0.50,10%,90%;15,0.50,90%,10%;20,0.50,90%,10%。质谱条件:正离子模式全扫描(100~1 000 m/z),电喷雾 HESI 源,喷雾电压正离子 3.8 kV,辅助气体温度 300℃,辅助流速 10 mL/min。

1.3.7 降解产物毒性分析

通过生态结构与活性关系模型(ECOSAR)评估。急性毒性使用降解产物在 96 h 时对鱼类的 LC_{50} 、48 h 时对水蚤的 LC_{50} 和 96 h 时对绿藻的 EC_{50} 表示。对于慢性毒性,测定慢性值(ChV)。软件预测主要基于对物质功能基团的评价,当一种物质同时含有多个有毒官能团时,选择毒性最大的为预测数据。根据我国标准(HJ/T154-2004)(单位:mg/L), $LC_{50}>100$ 、 $EC_{50}>100$ 或 $ChV>10$ 为无害; $10<LC_{50}<100$ 、 $10<EC_{50}<100$ 或 $1<ChV<10$ 有害; $1<LC_{50}<10$ 、 $1<EC_{50}<10$ 或 $0.1<ChV<1$ 有毒; $EC_{50}<1$ 、 $LC_{50}<1$ 或 $ChV<0.1$ 为剧毒。

1.3.8 消毒副产物分析

采用气相色谱仪分析碘仿(CHI_3)的浓度(外标法),标准曲线如式(5)。

$$Y = 0.134 2X \quad (5)$$

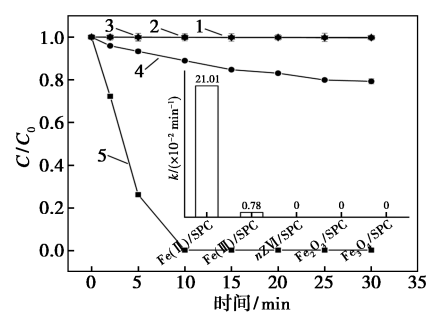
式中, X 为 CHI_3 的浓度,mg/L; Y 为峰面积。

2 结果与讨论

2.1 不同体系中 IPM 的降解

在 SPC 浓度 0.2 mmol/L, IPM 浓度 10 mg/L, Fe(II)、Fe(III)、纳米零价铁(nZVI)、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 投加量 0.4 mmol/L,初始 pH=6.5, 25℃, 400 r/min 条件下,考察不同体系中 IPM 的降解情况,结果如图 1 所示。

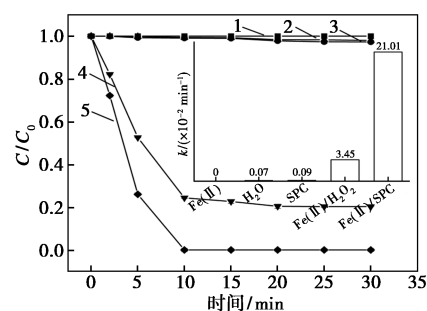
不同铁物种活化 SPC 降解 IPM 如图 1(a) 所示,nZVI 和 Fe_2O_3 活化 SPC 对 IPM 没有降解效果,



1—nZVI/SPC;2— Fe_2O_3 /SPC;3— Fe_3O_4 /SPC;

4—Fe(III)/SPC;5—Fe(II)/SPC

(a)不同铁物种活化 SPC 降解 IPM



1—Fe(II);2— H_2O_2 ;3—SPC;4—Fe(II)/ H_2O_2 ;5—Fe(II)/SPC

(b)不同催化体系降解 IPM

图 1 不同体系中 IPM 的降解

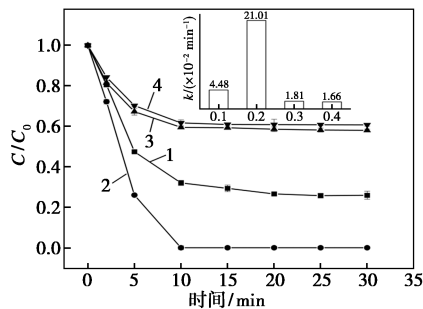
nZVI 在酸性条件(pH=1.0~3.0)才能达到良好的活化效果。Fe(III)转化为 Fe(II)缓慢导致 Fe_2O_3 /SPC 体系中 IPM 去除效果极低。 Fe_3O_4 /SPC 体系中 IPM 降解率极低,研究表明, Fe_3O_4 活化过程中,需要较高的催化剂和氧化剂投加量^[14]。值得一提的是,Fe(III)催化 SPC 时,IPM 也有 20.8% 的去除率,这归因于 Fe(III)的絮凝作用。Fe(II)/SPC 体系在 10 min 时对 IPM 降解率达到 100.0%,Fe(II)/SPC 体系同时具有絮凝和氧化作用,均相 Fe(II)和 IPM 直接接触,反应速率更快、传质阻力更低^[15],因此本文选择 Fe(II)/SPC 体系进行后续实验。

不同体系降解 IPM 如图 1(b) 所示,单独 Fe(II)体系对 IPM 没有去除作用。单独 SPC 和 H_2O_2 体系对 IPM 有较低的去除率,SPC 可以分解生成 Na_2CO_3 和氧化还原电位为 1.8 V 的 H_2O_2 ,对 IPM 有较低的氧化作用,课题组之前的研究也显示单独 H_2O_2 体系对 IPM 的降解效果较低^[16]。Fe(II)/ H_2O_2 体系会生成 $\cdot OH$ (1.9~2.7 V)对 IPM 进行降解,30 min 时降解了 79.6% 的 IPM;Fe(II)/SPC 体系中,IPM 在 10 min 时被完全去除,SPC 迅速分解产生 0.065 mmol/L 的 H_2O_2 与 Fe(II)反应,

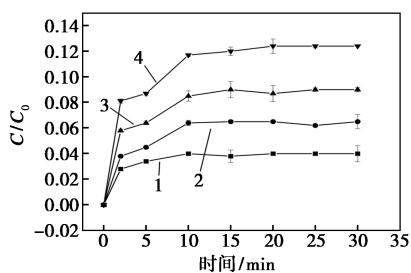
同时生成的 Na_2CO_3 会产生 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 对 H_2O_2 具有辅助活化作用, 加速电子转移, 产生活性自由基^[17]。此外, Fe(II) 转化形成的 Fe(III) 会与 OH^- 反应生成沉淀, 产生絮凝作用, 进一步促进 IPM 的降解^[18]。

2.2 Fe(II)/SPC 体系中 IPM 降解的影响因素

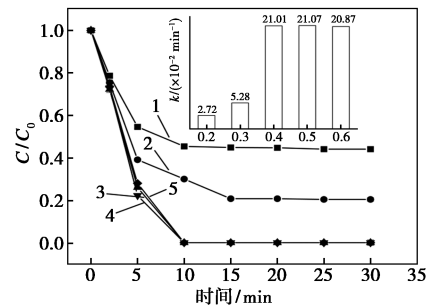
在 IPM 浓度 10 mg/L、SPC 浓度 0.1~0.4 mmol/L、Fe(II) 投加量 0.2~0.6 mmol/L、初始 pH 范围 3.0~10.0、25℃、400 r/min 的条件下, 考察不同体系中 IPM 的降解情况, 结果如图 2 所示。图 2(a) 中, SPC 浓度从 0.1 mmol/L 增加到 0.2 mmol/L 时, IPM 降解率由 59.7% 增加至 100.0%, 当 SPC 浓度进一步超过 0.4 mmol/L 时, IPM 降解率降低至 39.2%, 体系产生的 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 会反应生成氧化性更弱的 $\text{HO}_2\cdot$ 。过量 SPC 会产生过量 H_2O_2 淬灭 $\cdot\text{OH}$, 这与 Miao 等^[11] 利用 Fe(II)/SPC 体系降解四氯乙烯(PCE) 观察的结果类似。图 2(b) 显示了不同浓度 SPC 分解生成 H_2O_2 的情况, 0.2 mmol/L 的 SPC 在 10 min 产生 0.065 mmol/L H_2O_2 , SPC 浓度增加, 分解产生的 H_2O_2 浓度随之增加。Fe(II) 投加量对 IPM 降解的影响如图 2(c) 所示, 当 Fe(II) 投加量从 0.2 mmol/L 增加到 0.4 mmol/L 时, IPM 降解率从 55.8% 增加至 100.0%, Fe(II) 投加量继续增加, 降解效果基本不变; 当 Fe(II) 投加量增加至 0.6 mmol/L, IPM 的降解受到微弱的抑



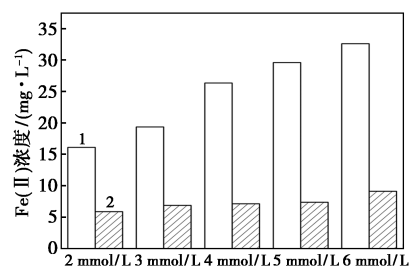
1—0.1 mmol/L; 2—0.2 mmol/L; 3—0.3 mmol/L; 4—0.4 mmol/L
(a) SPC 浓度对 IPM 降解的影响



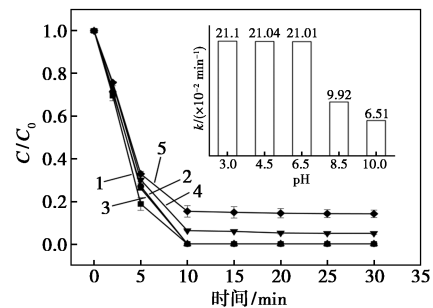
1—0.1 mmol/L; 2—0.2 mmol/L; 3—0.3 mmol/L; 4—0.4 mmol/L
(b) 不同浓度 SPC 分解产生的 H_2O_2 浓度



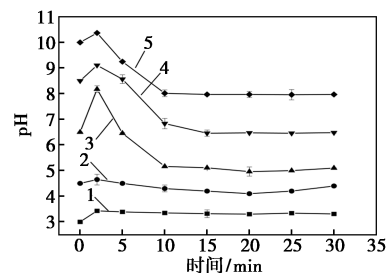
1—0.2 mmol/L; 2—0.3 mmol/L; 3—0.4 mmol/L;
4—0.5 mmol/L; 5—0.6 mmol/L
(c) Fe(II) 投加量对 IPM 降解的影响



1—反应前; 2—反应后
(d) 反应前后 Fe(II) 浓度的变化



1—pH=3.0; 2—pH=4.5; 3—pH=6.5; 4—pH=8.5; 5—pH=10.0
(e) 不同初始 pH 对 IPM 降解的影响

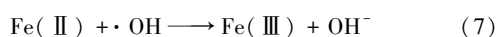
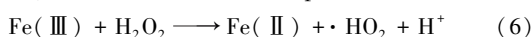


1—pH=3.0; 2—pH=4.5; 3—pH=6.5; 4—pH=8.5; 5—pH=10.0
(f) 不同初始 pH 条件下降解过程中的 pH 变化

图 2 不同条件下 IPM 的降解及降解过程中关键变量的变化

制, 归因于过量的 Fe(II) 会清除 $\cdot\text{OH}$ [式(6)、(7)], 且生成的 Fe(III) 也会消耗 H_2O_2 ^[19]。综上, 最终确定 SPC 最佳浓度为 0.2 mmol/L, Fe(II) 最佳投加量为 0.4 mmol/L, Fe(II) 与 SPC 最佳浓度比为

2:1。在 Fe(II):SPC 的最佳浓度比为 2:1 的前提下,扩大 Fe(II)的投加量后,反应前后 Fe(II)浓度变化如图 2(d)所示。反应后 Fe(II)浓度从 16.13~32.62 mg/L 降低至 5.89~9.14 mg/L,表明在 IPM 降解过程中 Fe(II)参与了反应。不同初始 pH 对 IPM 降解的影响如图 2(e)所示,在初始 pH 分别为 3.0、4.5 和 6.5 时,IPM 在 10 min 内都可以被完全去除。当 pH 分别增加至 8.5 和 10.0 时,IPM 去除率分别降低至 94.9% 和 85.7%,过碱性条件下会促进 Fe(OH)₃ 的沉淀,抑制 IPM 的降解。进一步测定不同初始 pH 下 Fe(II)/SPC 体系的实时 pH[图 2(f)],发现当初始 pH 为 6.5、8.5 和 10.0 时,溶液 pH 迅速升高,但最终维持在 5.1、6.5 和 7.9,归因于 SPC 会水解生成 OH⁻ 和具有 pH 缓冲作用的 HCO₃⁻/CO₃²⁻[20],综合实际的运用情况,为避免不必要的酸化,选择 6.5 为最适初始 pH。

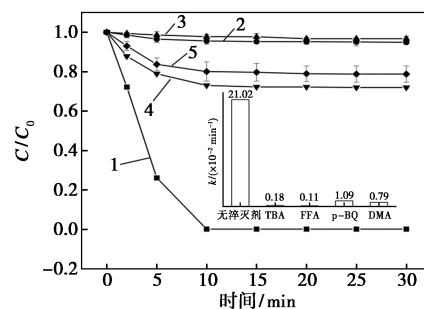


2.3 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 机理

2.3.1 活性物种的鉴定

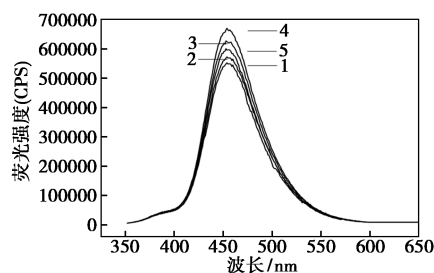
IPM 浓度 10 mg/L、初始 pH=6.5、Fe(II)投加量 0.4 mmol/L、SPC 浓度 0.2 mmol/L 的条件下,不同淬灭剂对 Fe(II)/SPC 体系中 IPM 降解的影响如图 3 所示。图 3(a)可以看出,向体系中加入 100 mmol/L 的叔丁醇(TBA)对·OH 进行淬灭后,IPM 降解率 100.0% 由降低至 5.1%,反应速率 k 从 $21.01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 下降至 $0.18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,表明·OH 存在于 Fe(II)/SPC 体系中且对 IPM 降解起关键作用。鉴于 Fenton 反应降解污染物主要依赖于·OH 的氧化作用,进一步添加香豆素与·OH 反应生成 7-羟基香豆素荧光化合物,得到 Fe(II)/SPC 体系的荧光分析结果如图 3(b)所示,在波长 350~600 nm 有明显荧光吸收强度,有力地证实了·OH 生成,但反应前 8 min 的荧光强度随时间延长而增加,随后有所降低,显示·OH 浓度先增加后降低,导致 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 的过程中经历 10 min 的快速氧化,随后不再变化。当加入 20 mmol/L 的 FFA 时,IPM 降解率由 100.0% 降低至 3.0%,FFA 会同时淬灭单线态氧 ¹O₂ ($k_{10_2, \text{FFA}} = 1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 和·OH ($k_{\cdot\text{OH}, \text{FFA}} = 1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$) [21]。结合 TBA 的淬灭情况,Fe(II)/SPC 体系中可能存在 ¹O₂; 添加 0.2 mmol/L 的 p-BQ 对超氧自由基·O₂⁻ 进行淬灭,IPM 降解率降低为 28.1%,说明体系中存在·O₂⁻,其在氧化 IPM 的同时,也可以作为 ¹O₂ 的来

源,且 p-BQ 在清除·O₂⁻ 时,不可避免也会阻碍部分 ¹O₂ 的生成[19]。进一步引入 10 mmol/L 的 DMA, DMA 对碳酸根自由基·CO₃⁻ 会进行淬灭 ($k_{\cdot\text{CO}_3^-, \text{DMA}} = 1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$),IPM 降解率仅有 21.3%,表明反应体系中存在·CO₃⁻[22]。



1—无淬灭剂;2—100 mmol/L TBA;3—20 mmol/L FFA;
4—0.2 mmol/L p-BQ;5—10 mmol/L DMA

(a) 不同淬灭剂对 Fe(II)/SPC 体系中 IPM 降解的影响



1—2 min;2—4 min;3—6 min;4—8 min;5—10 min

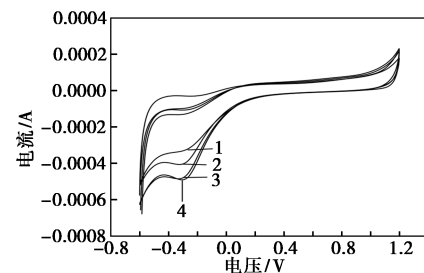
(b) Fe(II)/SPC 体系香豆素与·OH 形成 7-羟基香豆素的
荧光强度

图 3 活性自由基的鉴定

2.3.2 电化学测试

为了验证 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 过程中是否存在电子转移路径,进一步进行循环伏安(CV)和计时电流测试($i-t$),结果如图 4 所示。

CV 测试中,循环分为上下两部分:电位向阴极扫描时,体系发生还原反应,氧化态物质在电极上还原,产生还原峰(阴极峰);电位向阳极扫描时,对应的还原态物质在电极上发生氧化,产生氧化峰(阳



1—Fe(II);2—Fe(II)/H₂O₂;3—Fe(II)/SPC;
4—Fe(II)/SPC/IPM

(a) 不同体系的 CV 曲线

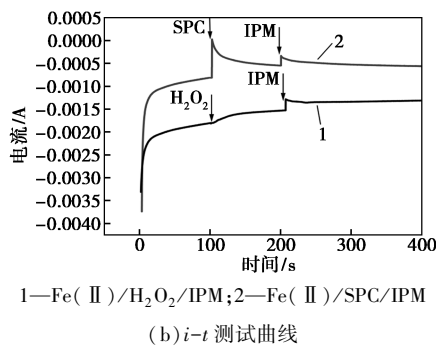


图 4 不同体系的电化学测试

极峰)。图 4(a)中,扫描单独 Fe(II)时发现还原峰的峰值要强于氧化峰,相继加入氧化剂 SPC/H₂O₂ 和 IPM 后,氧化峰增强,表明 Fe(II)/SPC 和 Fe(II)/H₂O₂ 体系降解 IPM 发生了电子转移,且 Fe(II)/SPC/IPM 氧化峰强度最高,电子转移能力最强。继续进行计时电流测试,结果如图 4(b)所示,分别在 100 s 和 200 s 时加入 SPC/H₂O₂ 和 IPM, *i-t* 曲线出现明显的电流响应,进一步证明反应过程中存在电子转移路径,且加入 SPC 后电流响应强度高于加入 H₂O₂ 的强度,表明 Fe(II)/SPC/IPM 体系有较强的电子转移能力。

2.3.3 絮凝作用

降解实验过程中发现有絮状物生成,同时发现反应后总铁浓度有所降低(图 5),表明在降解过程中 Fe(II)转化为 Fe(III)且生成了絮凝物,为验证 Fe(III)的絮凝作用是否参与 IPM 的去除,保持 Fe(II):SPC 最佳浓度比 2:1,Fe(II)和 SPC 投加量扩大相应倍数降解 IPM,反应结束抽滤分离絮状物和上清液,将 50 mL 的超纯水和絮状物加入锥形瓶,放入气浴恒温振荡器,在 150 r/min, 25℃ 条件下解析 2 h,测定 IPM 浓度如表 1 所示。

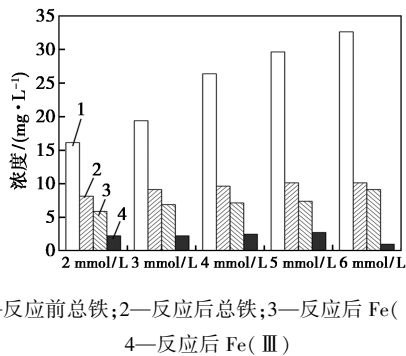


图 5 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 过程中铁浓度变化

实验发现随着催化剂和氧化剂投加量的扩大,溶液浊度程度越来越高,絮凝物越多,摇床振荡解析

表 1 氧化作用和混凝作用的贡献

序号	Fe(II)/ (mmol·L ⁻¹)	SPC/ (mmol·L ⁻¹)	IPM 解析浓度/ (mg·L ⁻¹)
1	2	1.0	0
2	3	1.5	0
3	4	2.0	0.15
4	5	2.5	0.45
5	6	3.0	0.69

后 IPM 浓度增加,Fe(II)与 SPC 反应后产生的 Fe(III)迅速转化为各种线性结构的多核羟基聚合物,IPM 通过电中和、桥接和网状作用被含铁羟基络合物吸附、聚集和沉降^[23]。结果显示在 IPM 去除过程中絮凝作用有一定贡献。此外,随着 Fe(II)浓度增加到 6 mmol/L,水中溶解的 Fe(III)减少,所形成的铁羟基络合物增多,表明 Fe(II)和 SPC 浓度的增加会导致絮凝作用逐渐显现。

2.3.4 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 的机理

基于以上分析,推测 Fe(II)/SPC 降解 IPM 的机理如图 6 所示。SPC 溶解产生 H₂O₂ 和 HCO₃⁻/CO₃²⁻,如式(8)、(9)所示。电子转移是降解 IPM 的主要机制,Fe(II)将电子转移到 H₂O₂ 产生·OH[式(10)];Fe(III)也会与 H₂O₂ 反应还原为 Fe(II),并进一步形成·O₂⁻/·HO₂[式(6)和式(11)];·O₂⁻和 H₂O₂ 等活性物质也可以通过还原溶解氧来获得[式(12)~(14)];部分 Fe(III)可以转化为 Fe(II)[式(15)、(16)],增加·OH 的产生;此外,共存的 HCO₃⁻对 H₂O₂ 的辅助活化可能形成 HCO₄⁻[式(17)、(18)],这是一种比 H₂O₂ 更具活性的双电子氧化剂^[24],生成的 HCO₄⁻接受电子后 O—O 键均裂,进一步产生·OH、·O₂⁻、·CO₃⁻、·HO₂和 ¹O₂;大部分活性物种都可参与 IPM 的降解,其中·OH 是 Fe(II)/SPC 体系主要的反应物种。

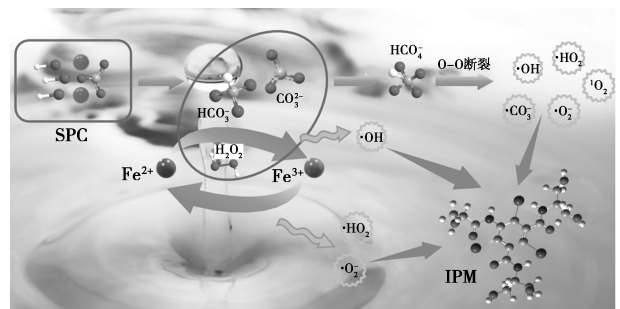
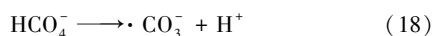
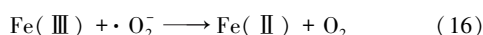
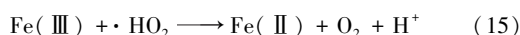
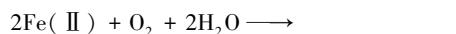
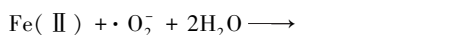
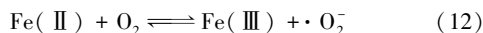
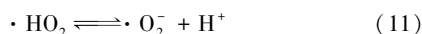
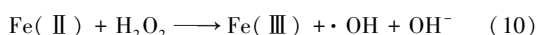
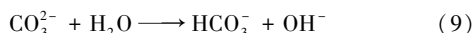


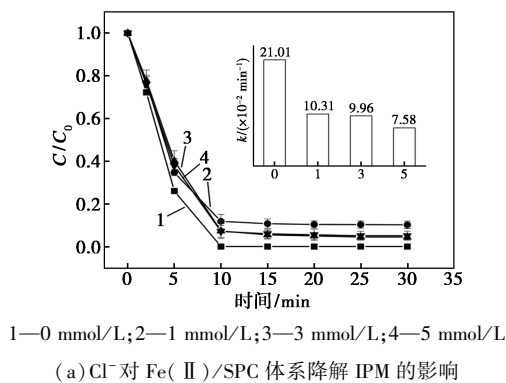
图 6 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 可能的机理



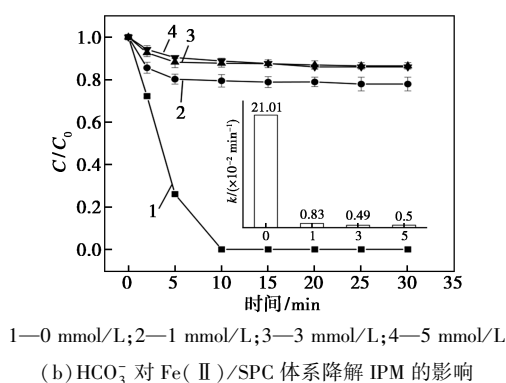
2.4 水质因子的影响

水环境中常见的无机阴离子(氯化物、碳酸盐和硝酸盐等)和天然有机物(如腐殖酸)可以淬灭自由基。进一步在 IPM 浓度 10 mg/L、转速 400 r/min、25℃、初始 pH = 6.5、Fe(II) 投加量 0.4 mmol/L、SPC 浓度 0.2 mmol/L 的条件下,探究 Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻ 和 HA 对 Fe(II)/SPC 体系的影响,结果如图 7 所示。图 7(a) 显示,当加入 Cl⁻ 的浓度分别为 1、3 mmol/L 和 5 mmol/L 时,IPM 降解率分别为 95.4%、94.8% 和 89.6%,Cl⁻ 的加入对 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 存在轻微抑制作用,Cl⁻ 与 ·OH 作用生成氯物种和氧化还原电位低于 ·OH 的含氯自由基(Cl·、Cl₂·和 ClOH·),对污染物的氧化能力较弱。此外,Cl·和 Cl₂·会与 H₂O₂ 反应生成过氧自由基(HO₂·),消耗 ·OH^[25]。图 7(b) 显示,在加入 1、3 mmol/L 和 5 mmol/L HCO₃⁻ 后,IPM 的降解率从 100.0% 分别降低至 22.1%、13.5% 和 14.1%,随着 HCO₃⁻ 浓度增加,抑制效果增加。HCO₃⁻ 作为缓冲介质,易水解生成 OH⁻,较高 HCO₃⁻ 浓度下,溶液 pH 增加。一方面,·OH 等活性物质的氧化还原电位会随着溶液 pH 增加而降低^[24];另一方面,HCO₃⁻ 与 ·OH 反应生成氧化能力较低的碳酸根自由基(·CO₃⁻)。此外,HCO₃⁻ 也会与 H₂O₂ 缓慢反应生成低氧化还原电位的 HCO₄⁻(E⁰_{HCO₄⁻/HCO₃⁻ = 1.8 V)^[26],进一步抑制 IPM 的降解。图 7(c) 中,加入 1、3 mmol/L 和 5 mmol/L 的 NO₃⁻ 后,IPM 的降解受到轻微抑制,降解率分别降低至 95.8%、92.3% 和 89.9%,NO₃⁻ 可与 ·OH (E⁰ = 2.70 V) 生成氧化能力更弱的 NO₃· (E⁰ = 2.30 V),从而抑制 IPM 的降解效果^[27]。进一步考察 5、10 mg/L 和 15 mg/L 的 HA 对 Fe(II)/SPC 体系的影响[图 7(d)],IPM 降解率分别降低至 94.3%、}

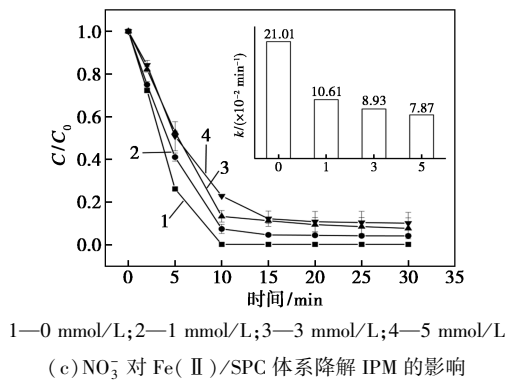
93.7% 和 83.9%,随着 HA 浓度增高,IPM 的降解抑制效果越强,HA 是含有多种官能团(C=C 双键、C=O 双键以及羧基等)的芳香族化合物,会与目标污染物(IPM) 竞争 ·OH,阻碍 IPM 降解^[18]。



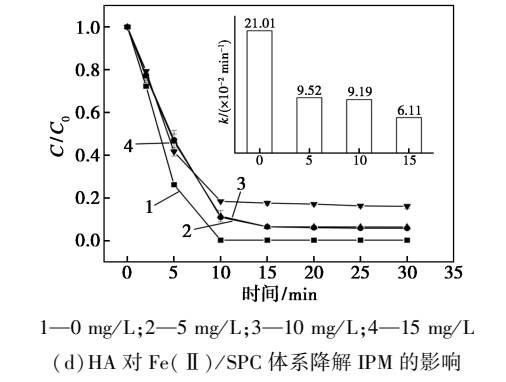
1—0 mmol/L; 2—1 mmol/L; 3—3 mmol/L; 4—5 mmol/L
(a) Cl⁻ 对 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 的影响



1—0 mmol/L; 2—1 mmol/L; 3—3 mmol/L; 4—5 mmol/L
(b) HCO₃⁻ 对 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 的影响



1—0 mmol/L; 2—1 mmol/L; 3—3 mmol/L; 4—5 mmol/L
(c) NO₃⁻ 对 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 的影响



1—0 mg/L; 2—5 mg/L; 3—10 mg/L; 4—15 mg/L
(d) HA 对 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 的影响

图 7 不同水质因子对 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 的影响

2.5 IPM 的降解路径及中间产物的生态毒性分析

2.5.1 IPM 降解路径

液相色谱-质谱联用仪 (HPLC/MS) 分析表明 Fe(II)/SPC 体系降解 IPM 过程中生成 10 种产物, 推测 IPM 可能的降解路径如图 8 所示。IPM 分子先发生脱碘反应形成 OP-651, 之后通过 3 条主要路径降解, 降解路径一: OP-651 继续脱碘, 同时体系中·OH 的存在会加速羟基加成反应将其转化为 OP-541, OP-541 侧链的酰胺键开始水解, 脱碘生成

OP-341, 或脱氢生成 OP-338; 降解路径二: OP-651 的酰胺键逐步水解成氨基, 氨基继续水解形成 OP-505, OP-505 进一步脱氢得到 OP-502; 降解路径三: OP-505 脱碘形成 OP-254, 侧链氨基被氧化成 NO₂, OP-254 转化为 OP-284; 此外, 通过酰胺部分的水解, 以及羟基加成作用, 得到 OP-227, 这与 Gu 等^[28]的研究结果类似。结果显示 OP-341、OP-338、OP-284、OP-254、OP-227 均为苯环带有羟基的产物, 表明·OH 对 IPM 的降解有着重要作用。

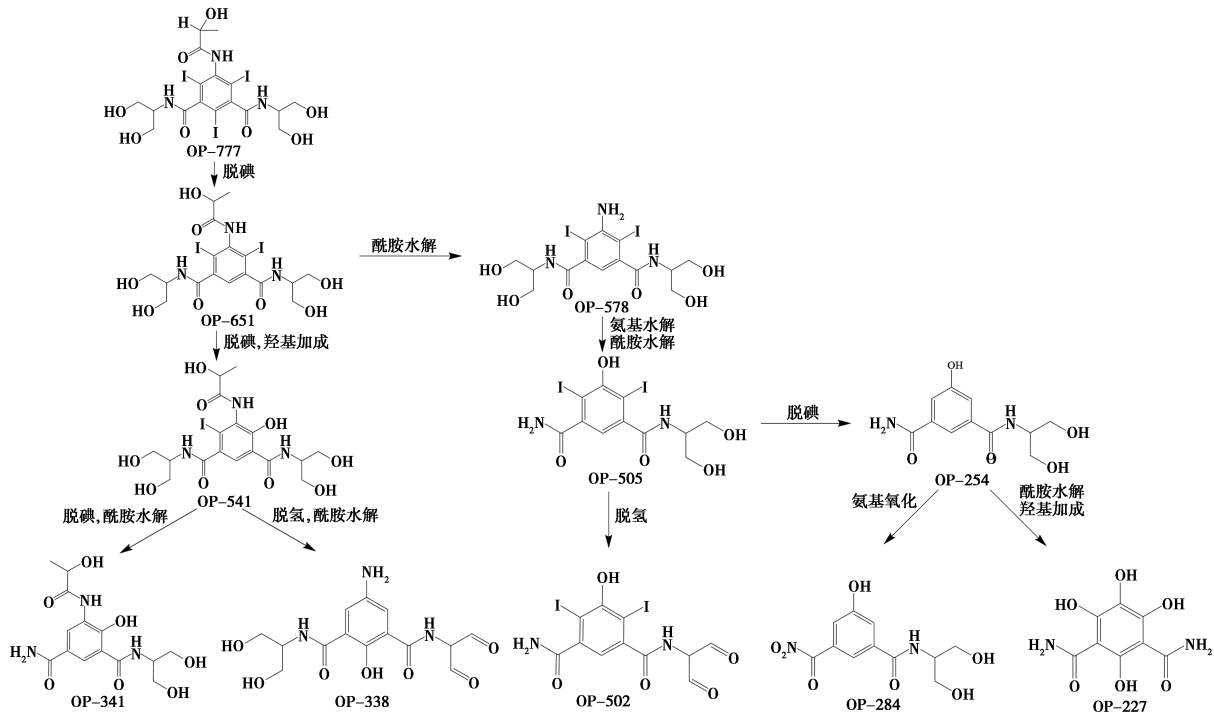


图 8 Fe(II)/SPC 体系中 IPM 可能的降解路径

2.5.2 中间产物毒性预测

利用生态结构活性关系软件 (ECOSAR) 对 IPM

及其中间产物对鱼类、水蚤和绿藻 3 种水生生物毒性进行预测, 结果如表 2 和图 9 所示。IPM 和大

表 2 IPM 及中间产物对鱼类、水蚤和绿藻的急性和慢性毒性

产物	类型	鱼类 LC ₅₀ (96 h)/ (mg·L ⁻¹)	水蚤 LC ₅₀ (48 h)/ (mg·L ⁻¹)	绿藻 EC ₅₀ (96 h)/ (mg·L ⁻¹)	鱼类 ChV/ (mg·L ⁻¹)	水蚤 ChV/ (mg·L ⁻¹)	绿藻 ChV/ (mg·L ⁻¹)
IPM	苯胺类	93600	152000	3320	278	7250	477
OP-651	酰胺类	233000	41400	6630	530	15800	728
OP-578	苯胺类	2290	24.7	97.7	61.6	0.241	71.8
OP-541	酚类	160000	7760	169000	9680	364	7850
OP-505	胺类	3880	4980	240	22.5	419	68
OP-502	酚胺	184	5.16	20.6	1.12	1.2	2.93
OP-341	酰胺类	374000	731000	8470	648	22200	708
OP-338	苯胺类	46900	58.6	348	3340	0.457	682
OP-284	酚类	17700	1330	19300	1180	74.4	1140
OP-254	酚胺	145	3.19	14.9	0.805	0.76	2.03
OP-227	酰胺类	326	364	28.4	2.86	43.1	12.1

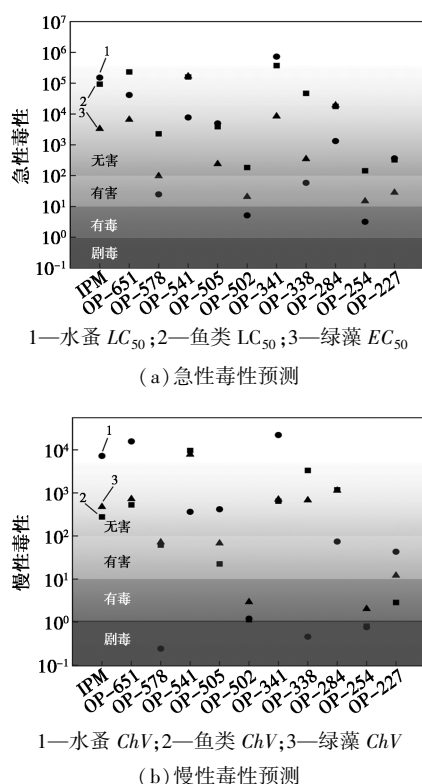


图 9 IPM 及中间产物对鱼类、水蚤和绿藻的毒性预测

部分的产物没有危害。对于急性毒性[图 9(a)], OP-651、OP-541、OP-505、OP-341 和 OP-284 无害(LC_{50} 、 $EC_{50}>100$), 不具有毒性; OP-578 和 OP-338 对水蚤有害($LC_{50}<100$); OP-502、OP-254 和 OP-227 对绿藻有害($10<EC_{50}<100$), 其中 OP-502 和 OP-254 对水蚤也有毒($1<LC_{50}<10$); 此外, 预测发现 IPM 及其中间产物对鱼类没有急性毒性。慢性毒性如图 9(b) 所示, OP-651、OP-541 和 OP-341 对鱼类、水蚤和绿藻不具有慢性毒性($ChV>100$); OP-502 和 OP-254 对 3 种生物都显示出毒性($ChV<10$); OP-578 和 OP-505 对鱼类和绿藻有害, 其中 OP-578 对水蚤有剧毒($ChV<1$)。此外, OP-338 和 OP-284 对鱼类和绿藻没有慢性毒性, 但 OP-284 对水蚤有害且 OP-338 对水蚤有剧毒。分析发现 IPM 降解过程中部分产物存在一定的环境风险, Yangin 等^[29] 使用零价铝(ZVA)活化 H_2O_2 (HP)、 $S_2O_8^{2-}$ (PS) 处理碘帕醇的研究中也指出, 中间产物毒性高于 IPM。部分产物与欧洲化学品管理局(ECHA)分类标准中危险等级为 R50 的苯胺具有相同的结构, 可能是毒性增加的原因。

2.5.3 消毒副产物

ICM 可以作为碘源在有机物存在条件下与消毒

剂(如氯)反应, 产生碘代消毒副产物(I-DBPs), 且相较于溴仿和氯仿, 碘仿(CHI_3)的毒性更强, 因此对 Fe(II)/SPC 和单独 SPC 体系中 CHI_3 生成情况进行了考察, 实验在 IPM 浓度 10 mg/L、25℃、pH=6.5、Fe(II)浓度 0.3 mmol/L、SPC 浓度 0.2 mmol/L 的条件下, 经 NaClO 氯化处理 72 h 后进行测定, 结果如图 10 所示。Fe(II)/SPC 和单独 SPC 体系中 CHI_3 的生成浓度分别为 0.38 $\mu\text{g/L}$ 和 0.84 $\mu\text{g/L}$, SPC 水解产生 H_2O_2 和 Na_2CO_3 , 对 IPM 具有一定的氧化性, 同时将脱落的 I 氧化成 HOI, 导致消毒副产物的生成; Fe(II)/SPC 体系中 Fe(III)的存在会抑制 I 向 HOI 转化^[30], 降低 CHI_3 的生成。结果显示, 相比于单独 SPC 体系, Fe(II)/SPC 体系在氧化 IPM 过程中产生 CHI_3 更少。

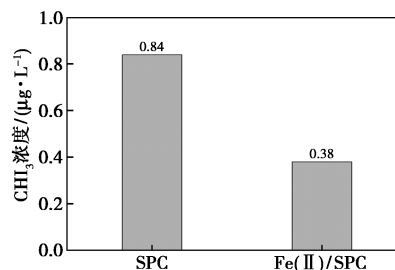


图 10 SPC 和 Fe(II)/SPC 体系中 CHI_3 的生成量

3 结论

(1) Fe(II)/SPC 体系对 IPM 表现出良好的去除效果, SPC 浓度 0.2 mmol/L, Fe(II)浓度 0.4 mmol/L 较为合适, 体系在酸性条件下氧化性能较好, 但 HCO_3^- 的存在对 Fe(II)/SPC 体系的氧化性能影响较大。

(2) 1O_2 、 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot CO_3^-$ 对 IPM 降解具有一定贡献, $\cdot OH$ 是 Fe(II)/SPC 体系主导活性物种, 电化学实验表明 IPM 去除过程中也存在非自由基途径; 此外, 絮凝作用也存在于 Fe(II)/SPC 体系中。

(3) 鉴定出可能的 IPM 降解产物有 10 种, 部分产物存在一定环境风险; Fe(II)/SPC 体系的 CHI_3 生成量较低。

参考文献

- [1] Barboza L G A, Gimenez B C G. Microplastics in the marine environment: Current trends and future perspectives[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 97(1): 5-12.
- [2] Pérez S, Barceló D. Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(4): 1235-1246.

- [3] Cheng X, Xia Y, Ji Q, *et al.* Occurrence and risk of iodinated X-ray contrast media in source and tap water from Jiangsu province, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 444: 130399.
- [4] Richardson S D, Fasano F, Ellington J J, *et al.* Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (22): 8330–8338.
- [5] Liu Y, Xia Y, Xiong Y, *et al.* Activation of sodium percarbonate by micro amounts of copper for highly efficient degradation of acid orange 7 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 322: 124256.
- [6] Asaithambi P, Sajjadi B, Abdul Aziz A R, *et al.* Ozone (O₃) and sono (US) based advanced oxidation processes for the removal of color, COD and determination of electrical energy from landfill leachate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172: 442–449.
- [7] Zhou X, Yang Z, Chen Y, *et al.* Single-atom Ru loaded on layered double hydroxide catalyzes peroxymonosulfate for effective E. coli inactivation via a non-radical pathway: Efficiency and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129720.
- [8] Chen M, Xu H, Wang Q, *et al.* Activation mechanism of sodium percarbonate by FeOCl under visible-light-enhanced catalytic oxidation [J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 706: 415–420.
- [9] Gao J, Duan X, O'Shea K, *et al.* Degradation and transformation of bisphenol A in UV/Sodium percarbonate: Dual role of carbonate radical anion [J]. *Water Research*, 2020, 171: 115394.
- [10] Yan P, Sui Q, Lyu S, *et al.* Elucidation of the oxidation mechanisms and pathways of sulfamethoxazole degradation under Fe(II) activated percarbonate treatment [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 640/641: 973–980.
- [11] Miao Z, Gu X, Lu S, *et al.* Mechanism of PCE oxidation by percarbonate in a chelated Fe(II)-based catalyzed system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 275: 53–62.
- [12] Pimentel J A I, Dong C D, Garcia-Segura S, *et al.* Degradation of tetracycline antibiotics by Fe²⁺-catalyzed percarbonate oxidation [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 781: 146411.
- [13] Mo J, Lin T, Zhang X, *et al.* Effects of Fe(II)-activated persulfate/sodium percarbonate (PS/SPC) pretreatment on ultrafiltration membrane fouling control and mechanisms [J]. *Desalination*, 2023, 547: 116258.
- [14] 段西健. Fe₃O₄ 及 CoFe₂O₄ 磁性纳米粒子催化过氧化氢降解有机污染物 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [15] 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: 123–265.
- [16] 郑佳欣. Cu(II)催化游离氯氧化碘帕醇的实验研究: 过程机理和反应途径 [D]. 西安: 西安理工大学, 2023.
- [17] Yang Z, Yu A, Shan C, *et al.* Enhanced Fe(III)-mediated Fenton oxidation of atrazine in the presence of functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. *Water Research*, 2018, 137: 37–46.
- [18] He T, Deng L, Lai B, *et al.* The performance of Fe²⁺/ClO⁻ system in advanced removal of fulvic acid under mild conditions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107515.
- [19] Mo Z, Tan Z, Liang J, *et al.* Iron-rich sludge biochar triggers sodium percarbonate activation for robust sulfamethoxazole removal: Collaborative roles of reactive oxygen species and electron transfer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141150.
- [20] Zhou X, Hou Z, Lv L, *et al.* Electro-Fenton with peroxi-coagulation as a feasible pre-treatment for high-strength refractory coke plant wastewater: Parameters optimization, removal behavior and kinetics analysis [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124649.
- [21] Lei Y, Yu Y, Lei X, *et al.* Assessing the use of probes and quenchers for understanding the reactive species in advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57 (13): 5433–5444.
- [22] Yu X, Jin X, Li M, *et al.* Mechanism and security of UV driven sodium percarbonate for sulfamethoxazole degradation using DFT and metabolomic analysis [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 323: 121352.
- [23] Ma M, Liu R, Liu H, *et al.* Effect of moderate pre-oxidation on the removal of *Microcystis aeruginosa* by KMnO₄-Fe(II) process: Significance of the in-situ formed Fe(III) [J]. *Water Research*, 2012, 46(1): 73–81.
- [24] Zhou L, Song W, Chen Z, *et al.* Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3833–3839.
- [25] Kakavandi B, Bahari N, Rezaei-Kalantary R, *et al.* Enhanced sono-photocatalysis of tetracycline antibiotic using TiO₂ decorated on magnetic activated carbon (MAC@T) coupled with US and UV: A new hybrid system [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 55: 75–85.
- [26] Kim H H, Lee H, Lee D, *et al.* Activation of hydrogen peroxide by a titanium oxide-supported iron catalyst: Evidence for surface Fe(IV) and its selectivity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 15424–15432.
- [27] Sun F, Liu H, Wang H, *et al.* A novel discovery of a heterogeneous Fenton-like system based on natural siderite: A wide range of pH values from 3 to 9 [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 698: 134293.
- [28] Gu Y, Song Z, Dong Z, *et al.* Efficient degradation and deiodination of iopamidol by UV/sulfite process: Assessment of typical process parameters and transformation paths [J]. *Environment International*, 2022, 167: 107383.
- [29] Yangin G C, Olmez H T, Arslan A I, *et al.* Iopamidol degradation with ZVI- and ZVA-activated chemical oxidation: Investigation of toxicity, anaerobic inhibition and microbial communities [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(6): 7318–7326.
- [30] Mao Y, Liang J, Jiang L, *et al.* A comparative study of free chlorine and peroxymonosulfate activated by Fe(II) in the degradation of iopamidol: Mechanisms, density functional theory (DFT) calculations and formation of iodinated disinfection by-products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134753. ■