纳米零价铁活化高碘酸盐去除水解尿液中磺胺嘧啶的机制

张昊龙, 方国东, 戴竞, 赵远

引用本文:
张昊龙, 方国东, 戴竞, 等. 纳米零价铁活化高碘酸盐去除水解尿液中磺胺嘧啶的机制[J]. 农业环境科学学报, 2025, 44(12): 3222-3229.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2025-0080

张昊龙, 方国东, 戴竞, 等. 纳米零价铁活化高碘酸盐去除水解尿液中磺胺嘧啶的机制[J]. 农业环境科学学报, 2025, 44(12): 3222-3229.
ZHANG H L, FANG G D, DAI J, et al. Mechanistic on sulfadiazine removal from hydrolyzed urine by nano zero-valent iron activated periodate[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2025, 44(12): 3222-3229.

开放科学 OSID

纳米零价铁活化高碘酸盐去除水解尿液中磺胺嘧啶的机制

张昊龙[1], 方国东[2], 戴竞[2*], 赵远[1*]

(1.常州大学环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2.中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘　要:为了探索抗生素污染物的高效降解技术,本文基于高碘酸盐高级氧化技术(PI-AOPs)可高效降解有机污染物的特点,研究了纳米零价铁(nZVI)活化高碘酸盐(PI)对于水解尿液中典型抗生素磺胺嘧啶(SDZ)的处理效果及机制。结果表明:相较于nZVI活化过硫酸盐(nZVI/PS),nZVI/PI去除SDZ的速率更快,可达0.09 h^{-1}。尿液组分中的HCO_3^-和NH_4^+对于SDZ的降解具有显著的抑制作用,而Cl^-的影响不显著。活性物种鉴定实验表明,高价金属[Fe(Ⅳ)]和碘自由基(·IO_3)共同驱动了尿液中SDZ的去除。质谱显示,SDZ通过嘧啶开环、S—N键断裂、C—N键断裂和分子重排等途径分解。分解产物分析发现,反应后大多数产物的生态毒性相较于SDZ明显减弱,证明了nZVI/PI的环境友好性。

关键词:高碘酸盐;纳米零价铁;水解尿液;磺胺嘧啶;高价金属
中图分类号:X703　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**1672-2043(2025)12-3222-08　　doi:10.11654/jaes.2025-0080

Mechanistic on sulfadiazine removal from hydrolyzed urine by nano zero-valent iron activated periodate

ZHANG Haolong[1], FANG Guodong[2], DAI Jing[2*], ZHAO Yuan[1*]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Periodate-based advanced oxidation processes (PI-AOPs) showed efficient elimination efficiency towards organic pollutants. To explore efficient degradation technologies for antibiotic pollutants, this study investigated the treatment efficiency and mechanisms of sulfadiazine (SDZ) degradation by nanoscalezero-valentiron (nZVI) activated periodate (PI) oxidation processes. The results demonstrate that nZVI/PI system achieved a faster SDZ removal rate (0.09 h^{-1}) compared with nZVI/PS system. The presence of HCO_3^- and NH_4^+ in urine significantly inhibited the degradation of SDZ, while Cl^- had a negligible effect. Active species identification experiments indicated that high-valent iron[Fe(Ⅳ)] and iodate radical (·IO_3) collectively drived the removal of SDZ from urine. Mass spectrometry indicates that SDZ decomposes through pathways such as pyrimidine ring opening, S—N bond cleavage, C—N bond cleavage, and molecular rearrangement. Product analysis revealed that major degradation products exhibited significantly lower ecological toxicity compared to the parent compound, demonstrating the environmental friendliness of nZVI/PI.

Keywords: periodate; nanoscale zero-valent iron; hydrolyzed urine; sulfadiazine; high-valent metal

抗生素在环境中广泛分布且对生态系统及人类健康构成严重威胁[1]。数据显示,过去50 a全球抗生素消耗总量约为10万t至20万t[2]。预计到2030年,全球抗生素使用量将比2018年增加15%。污水处理

收稿日期:2025-01-22　　**录用日期:**2025-03-13
作者简介:张昊龙(2000—),男,江苏镇江人,硕士研究生,研究方向为水体污染控制。E-mail:2572440131@qq.com
***通信作者:**戴竞　E-mail:daij@issas.ac.cn; 赵远　E-mail:zhaoyuan@cczu.edu.cn
基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC3702103);国家自然科学基金项目(42107382,42130707);土壤研究所145项目(ISSASIP2213)
Project supported: National Key Research and Development Program of China (2022YFC3702103); National Natural Science Foundation of China (42107382,42130707);The 145 Program of Institute of Soil Science (ISSASIP2213)

厂通常被视为抗生素治理的前哨站,但现有污水处理厂普遍缺乏针对抗生素类污染物的专项处理工艺,且传统生物处理技术对复杂水体基质中抗生素的去除效率有限,导致抗生素在环境介质中持续累积并产生生态风险[3]。值得注意的是,人体排泄的尿液中的抗生素残留是污水处理厂进水抗生素负荷的重要来源[4]。因此,开展尿液中抗生素的高效去除技术研究,不仅能够从源头削减抗生素污染负荷,还可显著降低后续污水处理工艺的运行压力,对实现抗生素污染的全过程控制具有重要的环境意义。20世纪90年代,有研究者提出了尿液分流和处理的概念,以回收尿液中的营养成分(如磷、钾)。这一措施同样为去除尿液中的抗生素提供了契机,即通过预先减少尿液中的污染物,从而有效减轻后续回收工艺的压力。尽管尿液占污水总量的不到1%,但其中抗生素的浓度却远高于实际污水[5]。过多的抗生素会影响污水处理厂中的微生物群落,导致抗药性细菌的产生,进而影响污水处理效率。因此,如果能在进入污水处理厂前进行"减负",那么整体效率将大幅提高。在一些特殊场景,如医院(抗生素残留浓度高达500 μg·L^{-1})、养殖场(>1 000 μg·L^{-1})等可能产生高浓度药物残留尿液的地方,可采用针对性技术进行处理。一些研究已报道了尿液中抗生素的处理方法,如高铁酸盐和过氧乙酸(PAA)耦合能够有效降解尿液中的磺胺类抗生素[6]。然而,作为一种易制爆液体氧化剂,PAA的大量使用可能会带来安全隐患。除PAA外,高碘酸盐(PI)也被广泛用于降解有机污染物,其固体形式大幅提高了运输及储存过程中的安全性。此外,不同于PAA,PI的施加并不会引起废水的酸化,大幅节约了处理成本。高碘酸盐高级氧化技术(PI-AOPs)因而展现出安全、绿色、操作简单等优势。

纳米零价铁(nZVI)被广泛用于构建类芬顿氧化工艺,可生成多种活性物质[如羟基自由基(·OH)、硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)、Fe(Ⅳ)]来降解乃至矿化不同的有机污染物[7-9]。例如:nZVI活化过硫酸盐能够有效降解土壤中的多环芳烃[10];球磨制备的nZVI/锰氧化物复合材料能够有效活化过PI降解磺胺甲恶唑(SMX),活化过程中所产生的Fe(Ⅳ)基本不会被无机阴离子所消耗,稳定性更好[11]。因此可以推测,nZVI能够有效激活PI产生一种非自由基体系(生成高价金属物种),该体系对尿液中常见的NH_4^+和Cl^-成分具有较高的抗干扰性,从而在降解尿液基质中的抗生素时有一定的优势。

新鲜尿液和水解尿液(指经过一定时间储存后,尿素发生水解的尿液)是尿液的两种存在形式。一般尿液的存储时间较长,所以通常以水解尿液为主要的研究对象[12-13]。其主要成分包括NH_4^+、Cl^-和HCO_3^-等,这些离子可能对水解尿液中抗生素的降解产生重要影响。研究表明,高浓度Cl^-可能会与污染物竞争·OH,进而影响降解效率[14]。而HCO_3^-则可能会消耗超氧阴离子($O_2^{\cdot-}$)从而抑制抗生素的去除[15-16]。此外,NH_4^+还可能与$SO_4^{\cdot-}$反应,生成氮氧自由基(NO_2·)攻击天然有机物(NOM)分子中的酚类结构,导致有毒硝基副产物的生成[17]。因此,有必要研究无机尿液组分对nZVI/PI降解抗生素的影响及其降解产物的毒性变化。

本研究以尿液中常见的磺酰胺类抗生素磺胺嘧啶(SDZ)为研究对象,系统研究nZVI/PI对水解尿液中SDZ的降解效能与机制;考察nZVI/PI投加量、水解尿液组分(NH_4^+、Cl^-和HCO_3^-)等对SDZ降解的影响;通过淬灭实验及特征产物鉴定探究主要活性物种,利用高分辨串联质谱系统解析SDZ的主要降解产物并模拟其毒性变化趋势,为深入理解nZVI/PI体系降解SDZ提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

nZVI(99.9%,金属基)、SDZ(98%)、CBZ(98%)、甲醇(MeOH,≥99.9%)、乙腈(MeCN,≥99.9%)、高碘酸钠(PI,≥99.5%)、过一硫酸盐(PMS,≥47%)、氯化硝基四氮唑蓝(NBT,98%)、乙酸(HAc,99.5%)、甲基苯基亚砜(PMSO)、甲基苯基砜($PMSO_2$)、苯酚(Ph)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。L-组氨酸(L-his,99%)、糠醇(FFA,98%)、叠氮化钠(NaN_3,99%)和硝基苯(NB,99%)购自上海麦克林生物科技有限公司。水解尿制备试剂包括氯化钠(NaCl,≥99.8%)、硫酸钠(Na_2SO_4,≥99%)、氯化钾(KCl,≥99.5%)、氨水(NH_4OH,25%~28%)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4,≥99%)、碳酸氢胺(NH_4HCO_3,≥99%)购自国药集团化学试剂有限公司(上海,中国)。MeOH(HPLC级)、叔丁醇(TBA)、乙腈(HPLC级)、冰醋酸(HPLC级)由上海安珀实验室技术有限公司提供。本研究中使用的超纯水来自实验室水净化系统(EPED-10TF)。

1.2 实验过程

本研究以模拟水解尿液(pH 9)中的SDZ为处理对象[18]。模拟水解尿液成分为NaCl、Na_2SO_4、KCl、NH_4OH、NaH_2PO_4、NH_4HCO_3,其浓度分别为0.06、

0.015、0.04、0.25、0.013 6、0.25 mol·L^{-1}。首先将nZVI（0.5 g·L^{-1}）添加到100 mL含SDZ（20 μmol·L^{-1}）的模拟水解尿液中，然后将一定浓度的PI注入反应体系并置于磁力搅拌器开始氧化过程，在特定的时间（0.5、1、2、4、8、10、20、48 h）取样1 mL并过0.22 μm膜。取0.5 mL滤液，加入0.5 mL浓度为100 mmol·L^{-1}的硫代硫酸钠彻底终止氧化反应[19]。采用高效液相色谱仪（HPLC）检测SDZ的浓度。流动相由25%的MeOH和75%的纯水（含0.4%的乙酸）组成，流速和波长分别设置为1 mL·min^{-1}和268 nm。影响实验的对照组使用磷酸钾盐缓冲溶液（PBS）进行比较（pH 9），其中分别添加0.04 mol·L^{-1} Cl^-、0.25 mol·L^{-1} NH_4^+和0.25 mol·L^{-1} HCO_3^-。所有实验均重复两次。

1.3 自由基淬灭实验

本实验采用100、500 mmol·L^{-1}的MeOH和100、200 mmol·L^{-1}的TBA作为·OH的淬灭剂，其中MeOH对高价金属[Fe(Ⅳ)]也有淬灭作用。用5 mmol·L^{-1}的FFA、L-his和NaN_3作为$^1O_2$的淬灭剂。以NBT作为$O_2^{\cdot-}$的化学探针，以PMSO作为Fe(Ⅳ)的化学探针来验证特定自由基的产生。在淬灭实验中，用含一定浓度淬灭剂的超纯水配制污染物，并用含淬灭剂的污染物进行氧化实验。所有实验均重复两次。

1.4 分析方法

高分辨串联质谱系统[液相色谱-飞行时间质谱联用仪（AB X500R LC-QTOF）]用于SDZ降解中间产物的分析，SDZ在*m/z*为50~800范围内以正、负模态记录了MS谱图。实验参数设置如下：真空表压力设置为1.33×10^{-2} Pa，源类型为双喷离子源，源温度设定为550 ℃，质量公差50 mDa，脉冲频率19.832 kHz。所有数据均通过PeakView软件（版本号1.2.0.3）进行处理。使用ECOSAR（Ecotoxicology SAR）进行毒性预测分析，ECOSAR是由美国环境保护署（EPA）开发的化学毒性预测软件，主要用于评估化学物质对水生生物的生态毒性。通过分析化学物质的分子结构，ECOSAR能预测其对鱼类、无脊椎动物和藻类的急性与慢性毒性，能够为环境风险评估提供支持。

2 结果和讨论

2.1 水解尿液中SDZ的去除效果

如图1a和图1b所示，单独投加nZVI或PI对SDZ的去除效果[以某一时刻SDZ浓度与初始SDZ浓度的比值（C/C_0）表示]较差，SDZ的去除率分别为7.42%和39.17%，拟一级表观动力学常数（k_{app}）分别为0.001 9 h^{-1}和0.011 3 h^{-1}。相比之下，nZVI/PI氧化体系可快速去除尿液中的SDZ，其去除率和k_{app}分别为92.78%和0.09 h^{-1}，说明nZVI和PI具有显著的协同作用。nZVI/PMS、nZVI/PDS体系对SDZ的去除率仅为58.74%和48.96%（图1c），相比之下进一步体现了本研究所构建的nZVI/PI氧化体系在氧化效率上的优势。

为了进一步研究nZVI/PI的氧化性能，本研究还考察了不同初始条件下SDZ的去除效果。如图1d所示，催化剂浓度从0.3 g·L^{-1}增加到0.6 g·L^{-1}时，SDZ的氧化速率显著加快，去除率由79.98%增加到94.91%，这是由于活性位点增多的原因。此外，PI的浓度对SDZ的降解效果具有显著影响，如图1e所示，随着PI浓度的增加，SDZ的去除率也有所提高（从56.56%增加到99.89%），这主要是因为较高浓度的PI可有效提高氧化体系中活性物种的浓度。图1f显示SDZ的初始浓度也会显著影响其氧化速率，高浓度SDZ（40 μmol·L^{-1}）的氧化速率显著下降，去除率只有38.39%，这是由于高浓度污染物使活性物种快速消耗所导致的。

2.2 活性物种鉴定

为了明确反应中的活性物种，本研究选择MeOH和TBA分别作为Fe(Ⅳ)/·OH及·OH的淬灭剂[20-22]。如图2a和图2b所示，TBA（100 mmol·L^{-1}和200 mmol·L^{-1}）无法有效抑制nZVI/PI对水解尿液中SDZ的去除，说明·OH的贡献可忽略不计。然而，MeOH对SDZ的去除表现出一定的抑制作用，这一现象说明Fe(Ⅳ)在SDZ去除过程中可能具有重要作用。为了进一步验证Fe(Ⅳ)的贡献，以PMSO为Fe(Ⅳ)的化学探针，其可被Fe(Ⅳ)诱导生成特征产物$PMSO_2$[23-24]。如图2c所示，单独PI无法有效氧化PMSO产生$PMSO_2$。然而，随着nZVI的加入，观察到显著的PMSO的消耗及$PMSO_2$的产生，且整个反应体系中消耗的PMSO及产生的$PMSO_2$的浓度是守恒的，这进一步证实了Fe(Ⅳ)的产生。一般来说，Fe(Ⅳ)的来源有两种：其一是nZVI直接催化PI产生Fe(Ⅳ)；其二是反应体系中溶出的Fe(Ⅱ)可能活化PI产生Fe(Ⅳ)。为了进一步研究nZVI对于PI活化机制及氧化体系的环境风险，本研究检测了整个反应体系中Fe的浸出（图2d）。值得注意的是，单独nZVI体系中总Fe浸出量迅速达到48.18 mg·L^{-1}，而nZVI/PI体系中却未观察到Fe的浸出。这可能是由于PI的空间位阻效应较弱，有利于其在nZVI上的吸附，导致了表层Fe物种

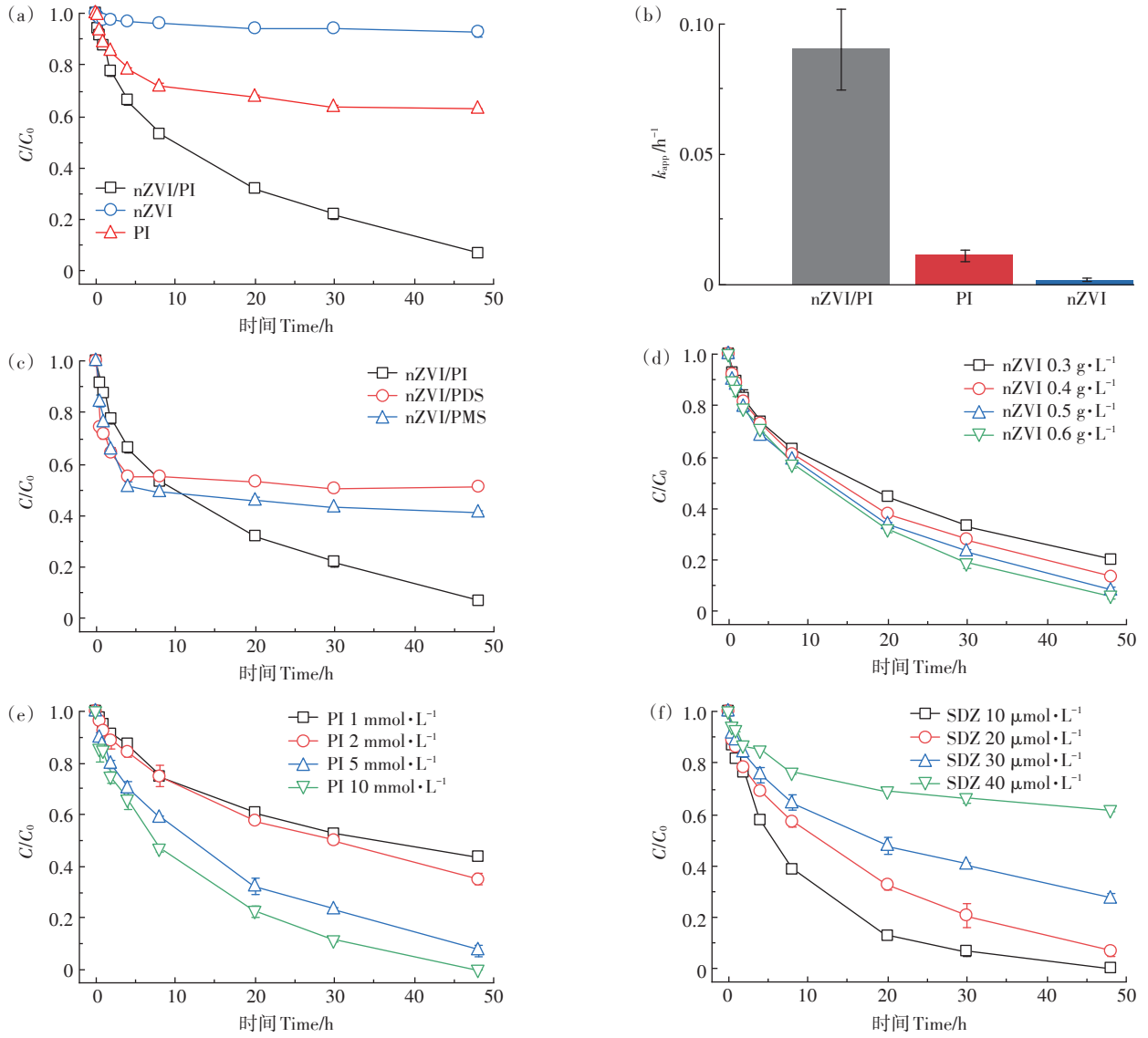

图1 nZVI、PI、nZVI/PI体系对水解尿液中SDZ的去除效果(a)以及相应的拟一级表观动力学常数(b);不同氧化剂类型(c)、nZVI投加量(d)、PI剂量(e)、SDZ初始浓度(f)对nZVI/PI体系中SDZ降解的影响

Figure 1 Removal of SDZ in the nZVI, PI, and nZVI/PI systems(a) and the corresponding apparent pseudo-first-order degradation rate constants(b); effects of different types of oxidants(c), nZVI dosage(d), PI dosage(e), SDZ initial concentration(f) on the SDZ degradation in the nZVI/PI system

的氧化,从而抑制Fe的浸出[25]。

为了验证单线态氧的贡献,向氧化体系中加入3种$^1O_2$的淬灭剂,分别是FFA、L-his和NaN_3。FFA、L-his有效抑制了SDZ的降解,而NaN_3对氧化效率的影响可以忽略(图3a),证明$^1O_2$不是主要的活性物种。此外,$O_2^{\cdot-}$的潜在作用也不容忽视。NBT可以被$O_2^{\cdot-}$还原生成特定产物单甲臜,因此其通常被用于间接验证$O_2^{\cdot-}$的产生[26]。然而,在反应特定时间(10、20、30 h)均没有在紫外可见光谱中观察到单甲臜的特征峰(530 nm,图3b),表明$O_2^{\cdot-}$的贡献可以忽略不计。

值得注意的是,即使存在过量的MeOH(500 mmol·L^{-1}),有57.11%的SDZ仍然被降解,所以nZVI/PI体系可能还存在其他活性物质。在PI-AOPs中,·IO_3的作用不可忽视,尽管仍然没有直接检测·IO_3的方法,但可通过探究氧化体系对于一些特殊有机物的氧化效率来验证·IO_3的贡献。文献报道硝基苯(NB)可以被·IO_3快速去除[27]。本实验中,nZVI/PI体系对NB的去除效率(C_{NB}/C_{0NB})很高(图3c),说明催化体系中可能产生了高浓度的·IO_3。此外,苯酚(Ph)可有效抑制·IO_3主导的氧化反应[28]。在反应体系内加入苯

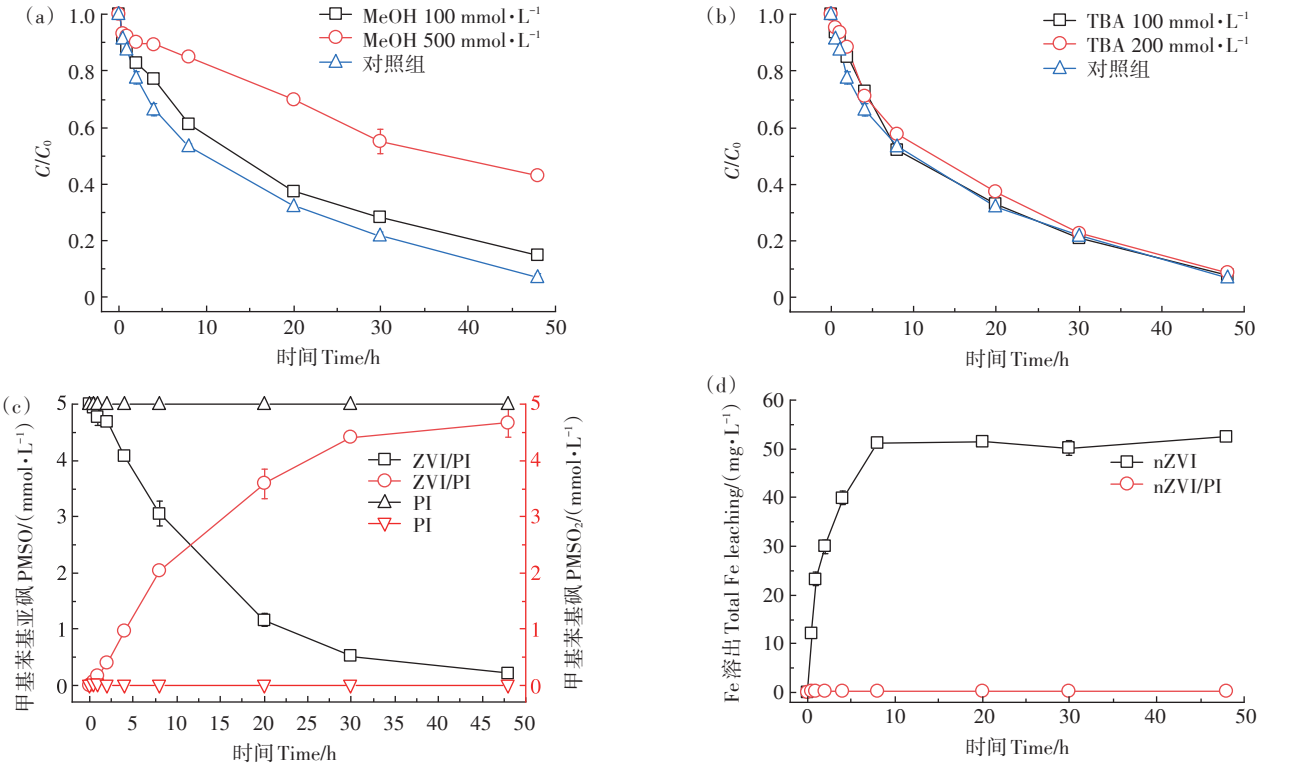

图2 MeOH(a)、TBA(b)对nZVI/PI去除水解尿液中SDZ的影响;PMSO在nZVI/PI体系中的消耗和$PMSO_2$的生成(c);nZVI及nZVI/PI体系中Fe的浸出(d)

Figure 2 Effects of MeOH(a) and TBA(b) on SDZ removal from urine by nZVI/PI systems; consumption of PMSO and formation of $PMSO_2$ in nZVI/PI systems(c); Fe leaching in nZVI and nZVI/PI systems(d)

酚淬灭剂,对SDZ去除的抑制作用很明显(图3d),这说明·IO_3也是导致SDZ降解的活性物种。

2.3 水解尿液主要组分对SDZ降解的影响

如图4a所示,NH_4^+对SDZ/NSDZ降解的抑制作用最显著,其次是HCO_3^-,其降解速率分别从0.178 0 h^{-1}下降到0.049 7 h^{-1}和0.016 7 h^{-1}。相比之下,Cl^-的存在对SDZ去除的影响很小。考虑到Cl^-和·OH有较高的反应速率,也从侧面说明反应体系中基本不产生·OH。NH_4^+强烈的抑制作用可能归因于其对某些活性物种的快速消耗[29]。例如,Fe(Ⅳ)已被证明可以选择性地将NH_3(NH_4^+水解产生)氧化成N_2,从而去除废水中的NH_4^+-N[30]。此外,高浓度的HCO_3^-可能淬灭催化体系中产生的O_2^-·,进而抑制SDZ的去除[31]。

2.4 SDZ在nZVI/PI过程中的降解途径

如图5所示,nZVI/PI体系中SDZ的降解途径可分为羟基化、胺氧化、嘧啶开环、S—N键断裂、C—N键断裂、SO_2挤出和重排。首先,SDZ苯环上的氨基可能被活性物种氧化为硝基P2(m/z=279.033 7),随后被羟基化形成P3(m/z=297.038 9)[28]。此外,SO_2的挤出、重排和羟基化反应可能导致P4(m/z=217.076 5)的产生[32]。SDZ也可通过C—N键断裂而转变为P6(m/z=173.013 2)。随后,P6通过去除氨基(-NH_2)转化为P7(m/z=158.077 4),脱去磺酸基团(-SO_3H)并进行羟基化得到P8(m/z=111.021 3)[33]。最后进一步氧化为小分子有机酸P9(m/z=105.055 1)[34]。此外,SDZ还可以直接发生嘧啶开环反应,生成P5(m/z=215.066 6)[35]。SDZ也可能发生C—S、N—S键的断裂与分子的重新排布,SO_2作为离去基团被脱除生成P10(m/z=187.091 9),进而C—N键断裂分解产生P12(m/z=172.089 3)[36]。

2.5 SDZ降解途径中的毒性预测

使用ECOSAR毒性模拟软件预测反应体系中SDZ及其降解产物的毒性变化,结果见表1。该程序可以根据现有的有机化合物化学毒性数据库来模拟有机污染物对水生生物的生物毒性。根据全球化学品统一分类标签制度提出的评价体系,LC50/EC50/CHT的毒性可分为4级,即剧毒(<1 mg·L^{-1})、有毒(1~10 mg L^{-1})、有害(10~100 mg·L^{-1})、无害(>100 mg·L^{-1})[37]。如表1所示,尽管某些产物(P3、P8、P10、P11、P12)对于水生生物的急性或慢性毒性较SDZ有所增

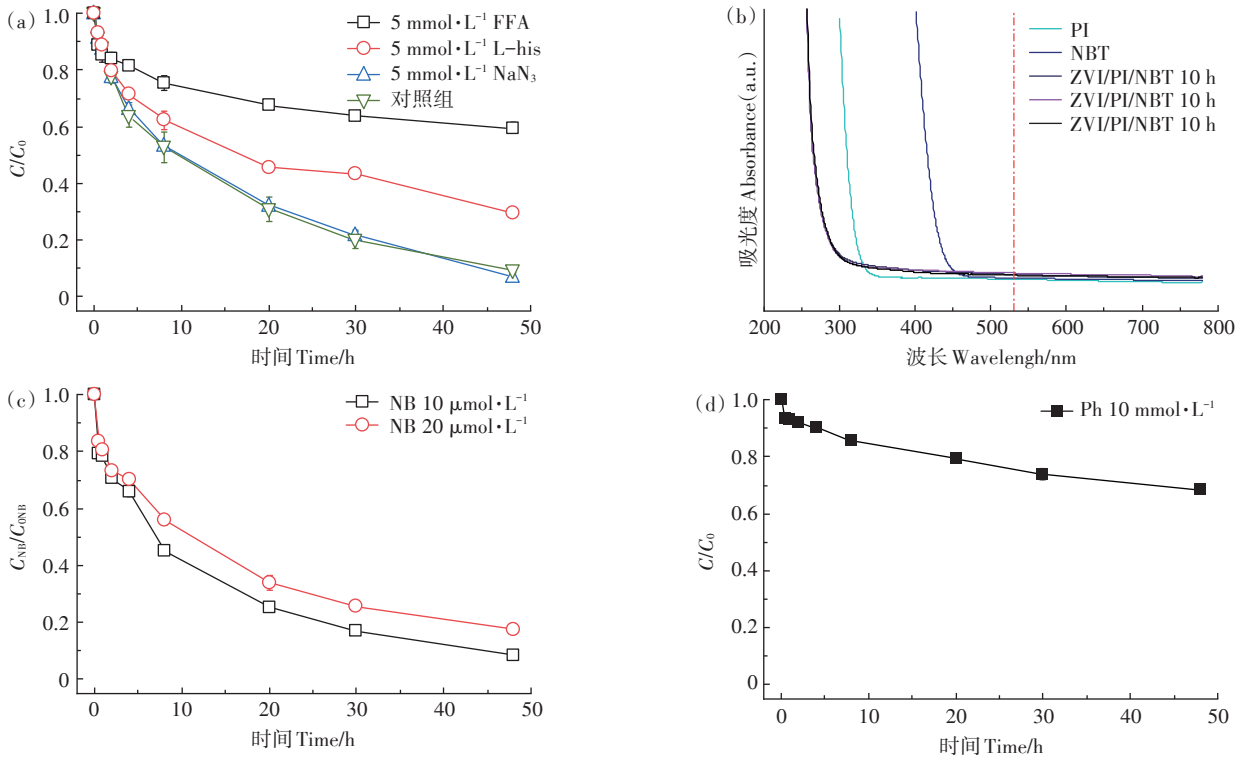

图3 FFA、NaN_3和L-his对nZVI/PI去除水解尿液中SDZ的影响(a);nZVI/PI体系中NBT的紫外-可见吸收光谱(b);NB在nZVI/PI体系中的降解(c);Ph对nZVI/PI去除水解尿液中SDZ的影响(d)

Figure 3 Effects of FFA, NaN_3, and L-his on SDZ removal from urine by nZVI/PI systems(a); UV-Visible absorption spectra of NBT in the nZVI/PI system(b); removal of NB in nZVI/PI system(c); effects of Ph on SDZ removal from urine by nZVI/PI systems(d)

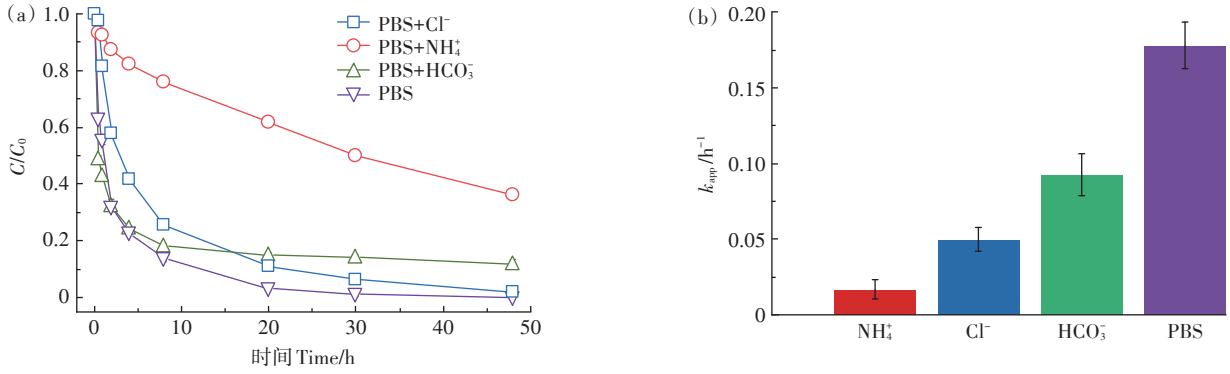

图4 3种主要尿液成分(NH_4^+、Cl^-和HCO_3^-)对SDZ去除的影响(a)和相应的伪一级反应速率常数(b)

Figure 4 Effects of three main urine components(NH_4^+, Cl^-, and HCO_3^-) on SDZ removal(a) and the corresponding apparent pseudo-first-order degradation rate constants(b)

强,但是,大部分产物的毒性包括最终产物(P9)的毒性显著降低,这体现了nZVI/PI工艺的环境友好性。

3 结论

(1)相较于nZVI/过硫酸盐体系,nZVI/PI对于水解尿液中SDZ的去除率显著提升(拟一级表观动力学常数为0.09 h^{-1})。

(2)活性物种鉴定实验证实Fe(Ⅳ)和·IO_3是驱动SDZ去除的主要活性物质。

(3)尿液组分中NH_4^+和HCO_3^-均抑制了SDZ的去除,而Cl^-的影响可忽略不计。

(4)降解产物分析表明,多数中间产物的生态毒性较SDZ明显降低,最终生成的小分子有机酸毒性极低,体现了该工艺的环境友好性。

(5)尽管本研究取得了重要进展,但仍存在一定的局限性:实验基于模拟水解尿液,未涉及真实尿液

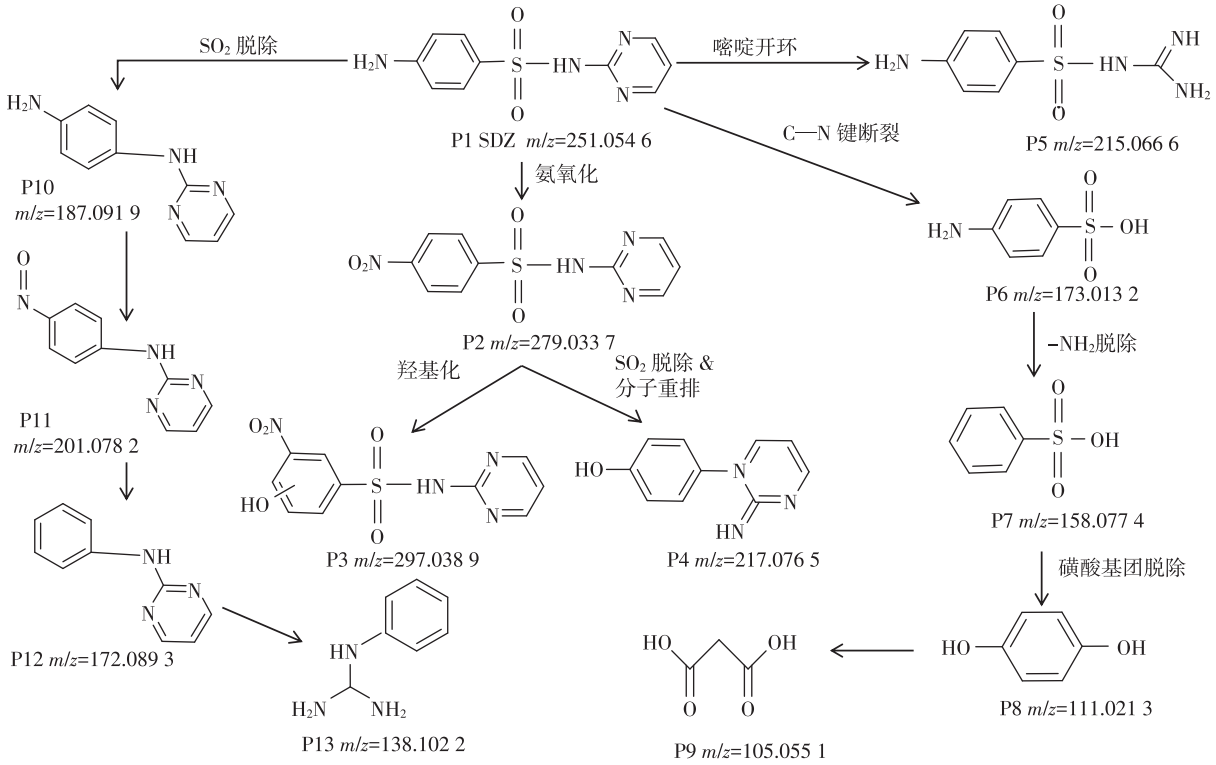

图5 SDZ在nZVI/PI体系中的降解途径

Figure 5 Degradation pathways of SDZ in nZVI/PI process

表1 SDZ氧化中间产物的水生生物的急性毒性和慢性毒性预测

Table 1 Predicted acute and chronic toxicity of intermediate products of SDZ oxidation

编号 Number	急性毒性 Acute toxicity(mg·L^{-1})			慢性毒性 Chronic toxicity(mg·L^{-1})		
	鱼类 Fish	水蚤 Daphnia	绿藻 Green algae	鱼类 Fish	水蚤 Daphnia	绿藻 Green algae
P1(SDZ)	907	10.3	40.4	23.8	0.101	29
P2	1 400	1 730	94.4	9.02*	159	29.7
P3	438*	96.1	36.4*	37.2	8.09	54
P4	210 000	6 940	14 900	11 600	281	8 140
P5	4 290	358	592	742	20.8	154
P6	86 300	200	1 060	4 650	1.67	1570
P7	904 000	383 000	85 300	62 600	16 600	11 600
P8	22.2*	256	4.9*	14.2*	101	0.568
P9	702 000	296 000	63 800	48 200	12 500	8 570
P10	158*	4.34*	14.4*	2.79*	0.047*	6.91*
P11	177*	100	73.5	17.2*	9.67	19.1*
P12	116*	66.2	51.1	11.4*	6.61	13.7*
P13	4 460	358	645	864	20.1	161

注:*代表毒性增强。

Note:* means higher toxicity.

复杂成分(如有机物、微生物)的干扰,实际应用效果需进一步验证;本实验直接使用商用nZVI,活性有限,处理周期较长,后续可以通过改性等手段进一步提升效率。

参考文献:

[1] GAO Y, WANG Q, JI G Z, et al. Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429:132387.

[2] DAI J, WANG Z Q, ZHU A X, et al. Elimination of sulfadiazine and its metabolite from hydrolyzed urine by biochar activated periodate process:lower environmental risk compared with $CoFe_2O_4$/peroxymonosulfate process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472:145080.

[3] SAMROT A V, WILSON S, SANJAY PREETH R S, et al. Sources of antibiotic contamination in wastewater and approaches to their removal:an overview[J]. *Sustainability*, 2023, 15(16):12639.

[4] ZHANG R C, LI Y X, WANG Z J, et al. Biochar-activated peroxydisulfate as an effective process to eliminate pharmaceutical and metabolite in hydrolyzed urine[J]. *Water Research*, 2020, 177:115809.

[5] LIENERT J, BÜRKI T, ESCHER B I. Reducing micropollutants with source control: substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine[J]. *Water Science and Technology*, 2007, 56(5):87-96.

[6] SHI Y F, CHEN J B, QIAN Y J, et al. Simultaneous removal of antibiotics and recovery of phosphate in urine by ferrate(Ⅵ)-peracetic acid: the critical role of iron species[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 357:130154.

[7] HUO X W, ZHOU P, LIU Y X, et al. Removal of contaminants by activating peroxymonosulfate (PMS) using zero valent iron (ZVI)-based bimetallic particles(ZVI/Cu, ZVI/Co, ZVI/Ni, and ZVI/Ag)[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(47):28232-28242.

[8] KANG J, WU W C, LIU W X, et al. Zero-valent iron(ZVI) activation

of persulfate(PS) for degradation of para-chloronitrobenzene in soil[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 103(1):140-146.

[9] JIANG B J, WANG J L, CHEN L, et al. Experimental study on the treatment of landfill leachate by electro-assisted ZVI/UV synergistic activated persulfate system[J]. *Catalysts*, 2022, 12(7):768.

[10] SRIVASTAVA V J, HUDSON J M, CASSIDY D P. Achieving synergy between chemical oxidation and stabilization in a contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2016, 154:590-598.

[11] CHEN Y Y, LI R F, GU T H, et al. Effective periodate activation by the ball-milled bimetallic zero-valent iron/manganese oxides catalyst for sulfamethoxazole degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500:156967.

[12] WANG Z J, SUN P Z, LI Y X, et al. Reactive nitrogen species mediated degradation of estrogenic disrupting chemicals by biochar/monochloramine in buffered water and synthetic hydrolyzed urine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21):12688-12696.

[13] LI Z P, ZHANG R C, SUN P Z. Simultaneous removal of phosphate and antibiotic from hydrolyzed urine by novel spherical particles[J]. *Chemosphere*, 2022, 300:134637.

[14] LIU C, CHEN L W, DING D H, et al. From rice straw to magnetically recoverable nitrogen doped biochar: efficient activation of peroxymonosulfate for the degradation of metolachlor[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2019, 254:312-320.

[15] LI W Q, HE X, LI B D, et al. Structural tuning of multishelled hollow microspheres for boosted peroxymonosulfate activation and selectivity:role of surface superoxide radical[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305:121019.

[16] XU M H, GU X G, LU S G, et al. Degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution in the thermally activated persulfate system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286:7-14.

[17] YANG P Z, JI Y F, LU J H. Transformation of ammonium to nitrophenolic byproducts by sulfate radical oxidation[J]. *Water Research*, 2021, 202:117432.

[18] SUN P Z, LI Y X, MENG T, et al. Removal of sulfonamide antibiotics and human metabolite by biochar and biochar/H_2O_2 in synthetic urine [J]. *Water Research*, 2018, 147:91-100.

[19] ZONG Y, SHAO Y F, ZENG Y Q, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by iron(Ⅱ)-activated periodate:the significance of high-valent iron-oxo species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11):7634-7642.

[20] FANG L P, XU L, DENG J, et al. Induced generation of hydroxyl radicals from green rust under oxic conditions by iron-phosphate complexes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414:128780.

[21] LIU K, LI F B, ZHAO X L, et al. The overlooked role of carbonaceous supports in enhancing arsenite oxidation and removal by nZVI: surface area versus electrochemical property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406:126851.

[22] WANG Z, JIANG J, PANG S Y, et al. Is sulfate radical really generated from peroxydisulfate activated by iron(Ⅱ) for environmental decontamination?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19):11276-11284.

[23] BATAINEH H, PESTOVSKY O, BAKAC A. pH-induced mechanistic changeover from hydroxyl radicals to iron(Ⅳ) in the Fenton reaction [J]. *Chemical Science*, 2012, 3(5):1594-1599.

[24] ZONG Y, GUAN X H, XU J, et al. Unraveling the overlooked involvement of high-valent cobalt-oxo species generated from the cobalt(Ⅱ)-activated peroxymonosulfate process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24):16231-16239.

[25] LONG Y K, DAI J, ZHAO S Y, et al. Atomically dispersed cobalt sites on graphene as efficient periodate activators for selective organic pollutant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8):5357-5370.

[26] LI H C, SHAN C, PAN B C. Fe(Ⅲ)-doped g-C_3N_4 mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds *via* high-valent iron-oxo species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4):2197-2205.

[27] LEE H, YOO H Y, CHOI J, et al. Oxidizing capacity of periodate activated with iron-based bimetallic nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14):8086-8093.

[28] YUN E T, LEE J H, KIM J, et al. Identifying the nonradical mechanism in the peroxymonosulfate activation process: singlet oxygenation versus mediated electron transfer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12):7032-7042.

[29] TERESHCHENKO K A, SHIYAN D A, GRZHEGORZHEVSKII K V, et al. Kinetics and mechanism of a self-oscilation reaction of keplerate-type polyoxomolibdate degradation in an aqueous solution [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2022, 63(12):2004-2019.

[30] LIU Y, ZHANG L, LIU T, et al. Photocatalytic selective oxidation of ammonium to dinitrogen by FeOx-MgO activated persulfate under solar-light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140499.

[31] WIEZOREK S, LAMERS P, BOLM C. Conversion and degradation pathways of sulfoximines[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(21): 5408-5423.

[32] TIAN S Q, WANG L, LIU Y L, et al. Enhanced permanganate oxidation of sulfamethoxazole and removal of dissolved organics with biochar:formation of highly oxidative manganese intermediate species and *in situ* activation of biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9):5282-5291.

[33] LARSON V A, BATTISTELLA B, RAY K, et al. Iron and manganese oxo complexes, oxo wall and beyond[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4(8):404-419.

[34] JIANG Z R, LI Y X, ZHOU Y X, et al. Co_3O_4-MnO_2 nanoparticles moored on biochar as a catalyst for activation of peroxymonosulfate to efficiently degrade sulfonamide antibiotics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281:119935.

[35] ZHOU L, YANG X R, JI Y F, et al. Sulfate radical-based oxidation of the antibiotics sulfamethoxazole, sulfisoxazole, sulfathiazole, and sulfamethizole: the role of five-membered heterocyclic rings[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 692:201-208.

[36] SUN F W, CHEN T H, LIU H B, et al. The pH-dependent degradation of sulfadiazine using natural siderite activating PDS:the role of singlet oxygen[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 784: 147117.

[37] JIA Y Y, KHANAL S K, YIN L W, et al. Influence of ibuprofen and its biotransformation products on different biological sludge systems and ecosystem[J]. *Environment International*, 2021, 146:106265.

(责任编辑:李丹)