

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.13.016

# 掺硼金刚石膜电极除菌除农药性能及机理探讨

杨书园<sup>1</sup>, 蔡颖婷<sup>2</sup>, 黄超<sup>2</sup>, 余叶贝<sup>2</sup>, 王珺菽<sup>1</sup>, 伍洋涛<sup>1</sup>,  
卜令君<sup>1</sup>, 周石庆<sup>1</sup>

(1. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 松下家电<中国>有限公司, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 针对家庭中果蔬残留的农药和细菌问题,采用掺硼金刚石(BDD)膜电极降解目标污染物敌草隆、异丙威,并对金黄色葡萄球菌的去除效果进行探索。结果表明:BDD膜电极能有效去除水中的敌草隆、异丙威和金黄色葡萄球菌,降解(或灭活)率分别为99%、87%和99.9%。水中的电解质(氯离子、硫酸根、碳酸氢根)可以通过影响活性成分(臭氧、羟基自由基等)的产率,在不同程度上抑制污染物的降解。通过对降解产物进行分析,推测芳香环羟基化为目标污染物的主要降解途径,且敌草隆和异丙威的急性毒性在BDD体系降解过程中逐渐降低。适用于龙头末端的BDD膜电极装置可以有效保障用户的用水安全。

**关键词:** 掺硼金刚石(BDD); 膜电极; 果蔬残留农药; 细菌; 臭氧; 急性毒性

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)13-0103-06

## Performance and Mechanism of Boron-doped Diamond Film Electrode for Bacterial and Pesticide Removal

YANG Shu-yuan<sup>1</sup>, CAI Ying-ting<sup>2</sup>, HUANG Chao<sup>2</sup>, YU Ye-bei<sup>2</sup>, WANG Jun-shu<sup>1</sup>,  
WU Yang-tao<sup>1</sup>, BU Ling-jun<sup>1</sup>, ZHOU Shi-qing<sup>1</sup>

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Panasonic Home Appliances <China> Co. Ltd., Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To solve the problem of residual pesticide and bacteria on fruits and vegetables in households, boron-doped diamond (BDD) film electrode was used to degrade the target contaminants diuron and isoprocarb, and the removal performance of *Staphylococcus aureus* was explored. The BDD film electrode was capable of effectively removing diuron, isoprocarb and *Staphylococcus aureus* from water, and its degradation (or inactivation) rates were 99%, 87% and 99.9%, respectively. The electrolytes in water (chloride ions, sulfate and bicarbonate) inhibited the degradation of pollutants to varying degrees by affecting the yield of active ingredients (ozone, hydroxyl radicals, etc.). Based on the analysis of degradation products, it was speculated that the hydroxylation of aromatic ring was the main degradation pathway of the target pollutants, and the acute toxicity of diuron and isoprocarb gradually decreased during the degradation process of the BDD film system. The BDD film electrode device applicable to the end of faucet effectively ensured the drinking water safety for users.

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51878257)

通信作者: 周石庆 E-mail: shiqingzhouwater@163.com

**Key words:** boron-doped diamond (BDD); film electrode; residual pesticides on fruits and vegetables; bacteria; ozone; acute toxicity

随着农业技术的快速发展,杀虫剂、除草剂等种植过程中被广泛使用,虽然农作物的产量得到了提升,但在谷物和果蔬表面会存在农药残留<sup>[1]</sup>。一方面,人们在生活中可能会通过皮肤接触或是经口摄入的方式接触到残留农药,从而对身体健康造成危害;另一方面,附着在果蔬上的细菌可能会引起食源性疾病<sup>[2]</sup>。因此,研究有效的果蔬农残降解及细菌灭活方法对保障人民生命健康安全具有重要的现实意义。

目前,常用的含有次氯酸盐、高锰酸钾、过氧化氢等氧化剂的果蔬清洗剂存在着残留率高、使用不便等问题<sup>[3]</sup>。据报道,掺硼金刚石(BDD)膜电极电解水可高效产生臭氧<sup>[4-5]</sup>,且BDD膜电极装置体积小,适用于家庭中处理果蔬上残存的农药以及附着的细菌。臭氧与水分子反应生成具有强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),同时臭氧自身也具有强氧化性<sup>[6]</sup>,因此,BDD体系能通过开环、断键等方式,将有机物氧化分解为水溶性的小分子化合物<sup>[7]</sup>,使其性质发生改变,达到去除农残的目的。此外,臭氧也是一种极具潜力且应用广泛的杀菌剂,其能在细菌体内产生较强的、致使其死亡的氧化应激<sup>[8]</sup>。Wang等<sup>[9]</sup>用2.0 mg/L的臭氧水处理青菜样品15 min,发现可使马拉硫磷和碳硫丹残留降解40%~60%,同时也可有效杀灭蔬菜上的细菌。

笔者选用松下研制的BDD膜电极,通过电解使水在BDD阳极界面上失电子实现氢氧分离,活性氧原子与氧气聚合成臭氧。此外,本装置在不同电解质环境下可产生不同种类的氧化物质参与降解/灭活。目前,采用该装置降解农药、去除细菌的研究尚未见报道。笔者以常见的农药敌草隆、异丙威以及食源性致病微生物金黄色葡萄球菌为研究对象,考察了BDD在不同电解质条件下对其降解和灭活的效果;研究了不同电解质对BDD膜电极活性产物(包括 $\text{O}_3$ 、活性氯、 $\cdot\text{OH}$ 等)生成量的影响;探讨了敌草隆和异丙威可能的降解路径及急性毒性变化。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

BDD由日本松下公司提供;敌草隆、异丙威、

$\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等化学试剂均购自阿拉丁公司;金黄色葡萄球菌菌株购自中国工业微生物菌种保藏管理中心;甲醇购自Sigma-Aldrich公司;所有溶液均采用超纯水制备。

### 1.2 实验装置

实验装置见图1。装置由三部分组成:第一部分是泵,泵使水以1.0 L/min的流速流经电极;第二部分是电源和电极,BDD按照水流方向放置,控制电流恒定为1.5 A;第三部分是磁力搅拌器和烧杯,水流经电极后进入烧杯与目标物质发生反应。

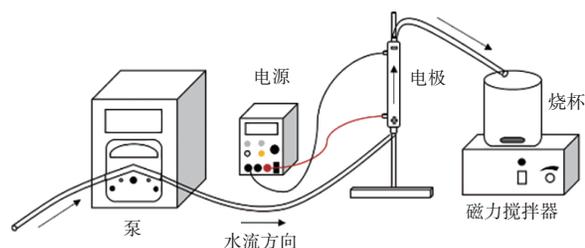


图1 实验装置示意

Fig.1 Schematics of experimental device

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 不同硬度水的配制

根据《家用和类似用途电器 性能测试用水》(GB/T 23119—2017/ICE 60734:2012),分别配制浓度为8.4 g/L的 $\text{NaHCO}_3$ 、12.04 g/L的 $\text{MgSO}_4$ 以及11.10 g/L的 $\text{CaCl}_2$ 溶液作为母液,通过母液配制不同硬度的实验用水(见表1)。

表1 制备1 L水所需的药剂

Tab.1 Amount of agents required to prepare 1 L of water

项 目	目标硬度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )				
	450	350	250	150	50
$\text{NaHCO}_3$ 添加量/mL	60.00	46.72	33.36	20.00	6.64
$\text{MgSO}_4$ 添加量/mL	5.65	4.39	3.14	1.88	0.63
$\text{CaCl}_2$ 添加量/mL	25.27	19.68	14.05	8.43	2.79

#### 1.3.2 农药降解实验方法

将配制好的溶液以1.0 L/min的流速通入装置,同时调整BDD电流至1.5 A,测试其通电1 min时流出水中的 $\text{O}_3$ 浓度;待水流过1.5 L后,再将电解水通入预先放有目标农药的烧杯(反应体积为1 L)中,其

中敌草隆、硝基苯、异丙威的初始浓度分别为0.6、0.3、1.0 mg/L;分别取180  $\mu$ L反应时长为0、0.5、1、2、3、4、5 min的溶液加入液相小瓶,用20  $\mu$ L浓度为2 g/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液淬灭。

### 1.3.3 细菌灭活实验方法

将0.1 mL细胞数量为 $1.5 \times 10^9$  CFU/mL的金黄色葡萄球菌加入离心管,取10 mL电解水与其摇晃均匀,再取1 mL反应10 min的溶液加入9 mL浓度为20 g/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中,静置10 min作为实验组;同时,将上述步骤中的电解水换为生理盐水作为对照组。

将反应后的带菌溶液稀释10倍后,取100  $\mu$ L稀释液均匀涂布在LB营养琼脂培养基平板上,每个样品涂3个平板,在37  $^{\circ}\text{C}$ 下倒置培养18~24 h后进行菌落计数。

### 1.3.4 发光细菌实验方法

取1 mL的复苏液于冻干粉西林瓶中复苏10 min;用浓度为2%的NaCl溶液将复苏后的发光菌液稀释到40 mL。使用96孔板作为进样板,孔中加入150  $\mu$ L待测溶液和50  $\mu$ L发光细菌菌液,空白样为150  $\mu$ L浓度为2%的NaCl溶液和50  $\mu$ L发光细菌菌液。发光细菌与待测样品反应30 min后使用酶标仪检测其发光强度。

## 1.4 实验分析

溶液中敌草隆和异丙威的浓度通过1260型高效液相色谱仪分析,采用Symmetry C18色谱柱(150 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5  $\mu$ m)分离和紫外检测器检测;臭氧和活性氯的浓度采用哈希预制试剂测定;敌草隆和异丙威产物采用超高分辨质谱(Ultimate 3000 UPLC)检测。

金黄色葡萄球菌采用平板计数法,对数灭活率( $\eta$ )计算方法如下:

$$\eta = -\lg \frac{C_t}{C_0} \quad (1)$$

式中: $C_0$ 、 $C_t$ 分别为实验前和实验后的菌浓度,CFU/mL。

通过发光细菌的抑制率(IR)来评价毒性,计算方法如下:

$$\text{IR} = \frac{N_t - S_t}{N_t} \quad (2)$$

式中: $N_t$ 和 $S_t$ 分别表示 $t$ 时刻空白对照样品和反应溶液的发光强度。

## 2 结果与分析

### 2.1 硬度对BDD体系性能的影响

随着水中硬度升高(50~450 mg/L),BDD装置中臭氧生成量逐渐降低,依次为0.71、0.60、0.58、0.52和0.42 mg/L。该现象是由于臭氧主要在BDD(即阳极)表面生成,而随着硬度升高,水中离子浓度升高,更多 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等阴离子向阳极迁移并占据其表面的活性位点,导致臭氧生成量逐步降低。而活性氯的浓度则呈现上升趋势,依次为0.15、0.19、0.26、0.31和0.43 mg/L,该现象可归因于水中 $\text{Cl}^-$ 浓度的逐步增加。此外, $\cdot\text{OH}$ 主要通过电化学直接生成和臭氧分解而来<sup>[10]</sup>,为考察不同硬度条件下BDD体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成量,采用硝基苯作为探针物质,这是因为硝基苯主要与 $\cdot\text{OH}$ 反应,而与体系中臭氧<sup>[11]</sup>、活性氯<sup>[12]</sup>等均不发生反应。当水中硬度由50 mg/L升至450 mg/L时,5 min内硝基苯降解率由41%降至15%,说明体系中生成 $\cdot\text{OH}$ ,且其浓度随着硬度的升高而减少。由此可知,在BDD体系中臭氧、活性氯和 $\cdot\text{OH}$ 可能是引起目标污染物降解的主要因素。

随着硬度由50 mg/L升至450 mg/L,虽然水中活性氯浓度升高,但是敌草隆和异丙威的降解效果均受到抑制:敌草隆的降解率从70%降至49%,异丙威的降解率从70%降至13%。这表明BDD体系中敌草隆和异丙威的降解主要归功于臭氧及其衍生的 $\cdot\text{OH}$ ,而非活性氯。

### 2.2 阳离子对BDD体系性能的影响

以 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 以及 $\text{Na}^+$ 这3种水中常见的阳离子为研究对象,考察其对BDD体系性能的影响。其中1组条件: $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 浓度分别为40、24、23 mg/L;2组条件: $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 浓度分别为20、24、46 mg/L;3组条件: $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 浓度分别为40、12、46 mg/L。在这3组条件下,BDD的臭氧和活性氯产量无明显差异,臭氧浓度依次为0.47、0.44、0.44 mg/L,活性氯浓度依次为0.36、0.36、0.35 mg/L;敌草隆降解率依次为48%、48%和50%。这表明阳离子对BDD体系的性能几乎无影响。

### 2.3 氯离子、硫酸根对BDD体系性能的影响

为阐明单一离子对BDD体系性能的影响,考察了不同浓度 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 条件下活性成分的生成及污染物的降解。当水中 $\text{Cl}^-$ 浓度由27 mg/L增至133和

240 mg/L时,BDD体系的臭氧产量由0.63 mg/L依次降至0.51和0.47 mg/L,而活性氯浓度从0.03 mg/L分别上升到0.27和0.41 mg/L。如前所述,Cl<sup>-</sup>浓度升高会更地向阳极迁移并占据阳极表面的活性位点,故活性氯在阳极表面的臭氧生成过程中起竞争作用。因此,随着水中Cl<sup>-</sup>浓度增加,活性氯产率升高,而臭氧产率降低。与之相似,当SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度从12 mg/L逐渐升到112和240 mg/L时,臭氧产量同样降低,依次为0.76、0.56和0.35 mg/L。

敌草隆和异丙威的降解效果均随着Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度的升高而降低,当Cl<sup>-</sup>浓度为27、133、240 mg/L时,敌草隆降解率依次为70%、58%、51%,异丙威降解率依次为35%、14%、13%;当硫酸根浓度为12、112、240 mg/L时,敌草隆降解率依次为79%、73%、65%,异丙威降解率依次为36%、17%、13%。上述现象进一步说明臭氧是BDD体系中去除目标污染物的主要活性成分。

#### 2.4 碳酸氢根对BDD体系性能的影响

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>是饮用水中最常见的阴离子之一,也是水中碱度的主要存在形式。当HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度由41 mg/L增至368 mg/L时,BDD体系的臭氧产量从0.79 mg/L降至0.52 mg/L,这一规律与上述其他阴离子相同。

与Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>不同,敌草隆和异丙威在不同HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度条件下的降解呈现出不同的变化趋势。当HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度从41 mg/L增加到240 mg/L时,敌草隆降解率未发生明显变化,而当HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度继续增至368 mg/L时,敌草隆降解率提高至99%。该现象可归因于体系中碳酸根自由基(CO<sub>3</sub><sup>-</sup>)的生成<sup>[13]</sup>,据报道,敌草隆中—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>与CO<sub>3</sub><sup>-</sup>的二级反应速率常数较高即1.8×10<sup>9</sup> L/(mol·s)<sup>[14]</sup>,且当HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>存在于臭氧氧化的水中时,CO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度较·OH浓度高出2个数量级<sup>[15]</sup>。因此,随着HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度上升,BDD体系中CO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度升高,促进了敌草隆的降解。相反,当HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度为41 mg/L时,异丙威降解率最高即87%,其降解率随HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度的增加而降低,这是因为异丙威的降解主要受臭氧影响,而CO<sub>3</sub><sup>-</sup>对其降解并无促进作用。

通过研究UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>两体系中敌草隆和异丙威的降解,进一步验证了HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>对两者在BDD体系中降解的作用不同。在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为17 mg/L、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度为180 mg/L的条件下,6 min内

敌草隆降解率由UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中的90%增至UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>体系中的98%,而异丙威则由99%降至73%。该结果表明CO<sub>3</sub><sup>-</sup>的生成会促进敌草隆的降解,而抑制异丙威的降解。

#### 2.5 农残在BDD体系中的降解路径及毒性变化

基于高分辨质谱的检测结果,并结合文献资料<sup>[16]</sup>推测敌草隆在BDD体系(硬度为50 mg/L)中的降解产物及其可能的降解途径,如图2所示。途径一主要涉及芳香环羟基化,即·OH取代—Cl,形成产物P1和P2;途径二是由于·OH攻击敌草隆的甲基,形成中间产物P3,随后·OH继续攻击甲基使其氧化为羧基,接着在·OH的进一步作用下,中间产物P4中脲基的N—C键断裂导致产物P5的生成。由此可知,敌草隆的降解主要依靠·OH完成。

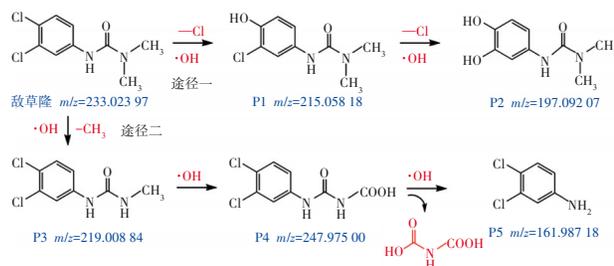


图2 敌草隆的降解途径

Fig.2 Degradation pathway of diuron

异丙威在BDD体系中的降解产物及其可能存在的反应途径如图3所示。可知,异丙威可能会通过·OH转化为多羟基芳香化合物。异丙威的C—O键受到·OH的攻击形成2-异丙基苯酚(P1);而P1在·OH的作用下有两种转化途径,一种是P1的芳香环受到·OH攻击形成P5,另一种是·OH氧化异丙基中甲基形成P2,在·OH的进一步作用下形成2,5-二羟基苯乙酮(P3),然后再进一步反应转化为小分子羧酸类化合物<sup>[17]</sup>。

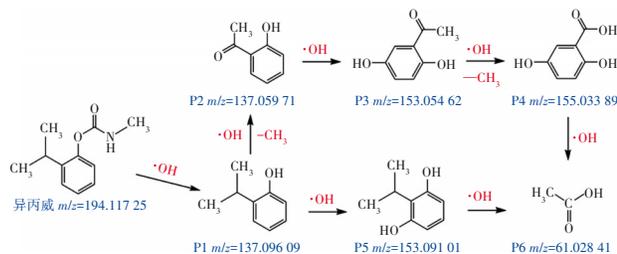


图3 异丙威的降解途径

Fig.3 Degradation pathway of isopropicarb

BDD体系能有效降解水中的敌草隆和异丙威,但生成的产物存在增加细胞毒性的风险,并且可能

会表现出联合毒性。为此,本研究采用费氏弧菌测定两者在BDD体系中反应前后急性毒性的变化,结果见图4。在与电极电解水反应5 min后,敌草隆和异丙威的水溶液对费氏弧菌的抑制率均呈下降趋势,可知在降解过程中待处理溶液的急性毒性逐步降低。该结果表明采用BDD降解果蔬残留的敌草隆和异丙威是可行的。

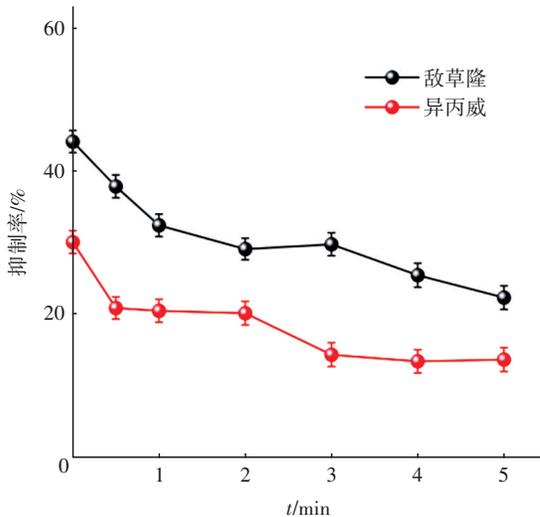


图4 敌草隆和异丙威及其产物对发光细菌的抑制率  
Fig.4 Inhibition of luminescent bacteria by diuron, isoprocarb and their products

## 2.6 金黄色葡萄球菌的灭活

为进一步研究经BDD装置处理的水对细菌的灭活性能,选择金黄色葡萄球菌作为目标菌种,其浓度为 $1.5 \times 10^7$  CFU/mL。由2.1节可知,BDD体系中的臭氧产率随水中硬度的增加而逐渐降低,从而使得金黄色葡萄球菌的灭活率降低。尽管如此,在450 mg/L的硬度下,BDD装置产生的电解水对金黄色葡萄球菌的对数灭活率仍高达2.88,说明其对金黄色葡萄球菌具有很好的杀菌效果。这是因为BDD膜电极上产生的臭氧具有广谱杀菌能力,可直接与金黄色葡萄球菌细胞壁上的脂蛋白或细胞膜上的磷脂和蛋白质反应,提高细胞膜的渗透能力,排出细胞中的物质,最终使之丧失活力。

此外,本研究还考察了不同阴离子对金黄色葡萄球菌灭活效果的影响。首先是在NaCl电解质( $\text{Cl}^-$ 浓度依次为27、133、240 mg/L)中,当 $\text{Cl}^-$ 浓度最低时,BDD电解水的杀菌效果最好。这是因为随着水中 $\text{Cl}^-$ 浓度增加,BDD产生的臭氧浓度降低。因此,电解水对金黄色葡萄球菌的灭活能力随着 $\text{Cl}^-$ 浓度

增加而降低,金黄色葡萄球菌的对数灭活率依次为3.19、3.10、2.98。但值得注意的是,电解水对金黄色葡萄球菌的灭活能力没有明显的下降趋势,这可能是因为其中的活性氯对细菌同样也有一定的杀灭作用。

其次是在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解质( $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度依次为12、112、240 mg/L)中,与 $\text{Cl}^-$ 相似,金黄色葡萄球菌的对数灭活率随着 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的增加而降低,由3.15降至2.32。最后,研究了在 $\text{NaHCO}_3$ 电解质( $\text{HCO}_3^-$ 浓度依次为41、204、368 mg/L)中金黄色葡萄球菌的灭活效果。随着 $\text{HCO}_3^-$ 浓度的增加,金黄色葡萄球菌的对数灭活率呈现先升高后降低的趋势,依次为3.18、3.45、3.37。这是因为溶液pH随着 $\text{HCO}_3^-$ 浓度增加逐渐变为碱性,而碱性环境使生物膜变薄,此时细菌相对容易杀死,所以金黄色葡萄球菌的灭活率先上升。但当 $\text{HCO}_3^-$ 浓度达到368 mg/L时,臭氧产率只有0.52 mg/L,此时杀死细菌的臭氧变少,所以对数灭活率又下降。

## 3 结论

① BDD膜电极能高效生成臭氧,当 $\text{HCO}_3^-$ 浓度为41 mg/L时,臭氧浓度最高可达0.79 mg/L。

② 水中电解质( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )通过竞争阳极表面的活性位点,抑制了臭氧的生成,但促进了如活性氯、碳酸根自由基的生成。

③ 敌草隆、异丙威的降解率以及金黄色葡萄球菌的灭活率随臭氧浓度的降低而降低,但由于 $\text{HCO}_3^-$ 存在时会生成碳酸根自由基,敌草隆降解率随 $\text{HCO}_3^-$ 浓度升高呈上升趋势。

④ 敌草隆和异丙威在BDD体系中的降解以芳香环羟基化为主,且溶液的急性毒性在降解反应后得到显著降低。

## 参考文献:

- [1] 邵寒冰,李冰,翟亚楠,等. 果蔬类产品农药残留的分析技术发展概况[J]. 医学动物防制, 2021, 37(10): 976-979.  
SHAO Hanbing, LI Bing, ZHAI Yanan, et al. Development of analytical techniques for pesticide residues in fruits and vegetables[J]. Journal of Medical Pest Control, 2021, 37(10): 976-979 (in Chinese).
- [2] 李迪. 食品中微生物危害的分析和控制[J]. 现代食品, 2018(11): 77-79.

- LI Di. Analysis and control of microbial hazards in food [J]. *Morden Food*, 2018 (11): 77-79 (in Chinese).
- [ 3 ] 于弘慧, 陈璧州, 马挺军, 等. 果蔬中农药残留降解方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7 (9): 3442-3448.
- YU Honghui, CHEN Bizhou, MA Tingjun, *et al.* Research progress of degradation methods of pesticide residues in fruits and vegetables [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7 (9): 3442-3448 (in Chinese).
- [ 4 ] LIU F, DENG Z, MIAO D, *et al.* A highly stable microporous boron-doped diamond electrode etched by oxygen plasma for enhanced electrochemical ozone generation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106369.
- [ 5 ] HONDA Y, IVANDINI T A, WATANABE T, *et al.* An electrolyte-free system for ozone generation using heavily boron-doped diamond electrodes [J]. *Diamond and Related Materials*, 2013, 40: 7-11.
- [ 6 ] 郭柏汝, 谢云飞, 于航, 等. 臭氧技术对果蔬农残去除效果的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2021, 43 (11): 383-390.
- GUO Boru, XIE Yunfei, YU Hang, *et al.* Progress in the removal of pesticide residues from fruits and vegetables by ozone technology [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 43 (11): 383-390 (in Chinese).
- [ 7 ] JABESA A, GHOSH P. Removal of diethyl phthalate from water by ozone microbubbles in a pilot plant [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 180: 476-484.
- [ 8 ] LI M, PENG J, ZHU K X, *et al.* Delineating the microbial and physical-chemical changes during storage of ozone treated wheat flour [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2013, 20: 223-229.
- [ 9 ] WANG S, WANG J Y, LI C, *et al.* Ozone treatment pak choi for the removal of malathion and carbosulfan pesticide residues [J]. *Food Chemistry*, 2021, 337: 127755.
- [ 10 ] 谷建, 胡晨燕, 程明, 等. 臭氧降解含氮除草剂的研究进展[J]. *水处理技术*, 2015, 41(6): 18-21.
- GU Jian, HU Chenyan, CHENG Ming, *et al.* Research progress on nitrogenous herbicides degradation by ozonation [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41 (6): 18-21 (in Chinese).
- [ 11 ] WANG T, SONG Y Q, DING H J, *et al.* Insight into synergies between ozone and in-situ regenerated granular activated carbon particle electrodes in a three-dimensional electrochemical reactor for highly efficient nitrobenzene degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394(1): 124852.
- [ 12 ] ZHAO J, SHANG C, ZHANG X R, *et al.* The multiple roles of chlorite on the concentrations of radicals and ozone and formation of chlorate during UV photolysis of free chlorine [J]. *Water Research*, 2021, 190 (15): 116680.
- [ 13 ] GAO J, DUAN X D, 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.
- [ 14 ] CHEN S N, HOFFMAN M Z, PARSONS G H. Reactivity of the carbonate radical toward aromatic compounds in aqueous solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2002, 79(18): 1911-1912.
- [ 15 ] 王晨, 陈瑞, 宋林, 等. 典型无机含氧酸自由基的特性[J]. *化学学报*, 2019, 77(3): 205-212.
- WANG Chen, CHEN Rui, SONG Lin, *et al.* Characteristics of some typical inorganic oxyacid free radicals [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77(3): 205-212 (in Chinese).
- [ 16 ] RAHMANI A, SEID-MOHAMMADI A, LEILI M, *et al.* Electrocatalytic degradation of diuron herbicide using three-dimensional carbon felt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode as a highly porous electrode: influencing factors and degradation mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130141.
- [ 17 ] 张勇. 水中甲基叔丁基醚和异丙威的光催化降解研究[D]. 福州: 福州大学, 2004.
- ZHANG Yong. Investigation on Photocatalytic Degradation of MTBE and MIPC in Water [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2004 (in Chinese).

作者简介: 杨书园(1998-), 女, 湖北恩施人, 硕士研究生, 主要研究方向为高级氧化技术。

E-mail: 1029311689@qq.com

收稿日期: 2022-01-06

修回日期: 2022-06-23

(编辑: 沈靖怡)