

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.09.008

钴钼水滑石活化过一硫酸盐降解O-去甲文拉法辛

陈 劼¹, 曾寒轩¹, 怀凌旖¹, 邓 靖¹, 邓 林², 施 周²

(1. 浙江工业大学 土木工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要: 针对日趋严峻的水环境药理活性化合物(PhAC)污染问题,采用简单的共沉淀法合成了一种新型钴钼水滑石(CoMo-LDH)非均相催化剂,用于活化过一硫酸盐(PMS)以降解水中典型PhAC污染物O-去甲文拉法辛(ODV)。利用XRD、FTIR、TEM和XPS等一系列表征方法分析了CoMo-LDH的物理化学性能,研究了CoMo-LDH/PMS体系降解ODV的效果和机理。结果表明,当PMS和CoMo-LDH的投量分别为0.1 mmol/L和0.05 g/L时,催化体系能够在15 min内将2 mg/L的ODV完全去除。催化机理研究表明,体系中的主要活性物种为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$;Co-Mo氧化还原双循环不仅促进了催化剂活化PMS的效率,还提高了催化剂的再生回用性能。另外,利用生态毒性计算软件预测ODV的毒性变化,显示CoMo-LDH/PMS体系能够有效抑制ODV的生态毒性。

关键词: 水滑石; 过一硫酸盐; O-去甲文拉法辛; 催化机理; 生态毒性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)09-0042-08

Peroxymonosulfate for Degradation of O-desmethylvenlafaxine Activated by Cobalt-Molybdenum Layered Double Hydroxide

CHEN Jie¹, ZENG Han-xuan¹, HUAI Ling-yi¹, DENG Jing¹, DENG Lin², SHI Zhou²

(1. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: This paper synthesized a novel cobalt-molybdenum layered double hydroxide (CoMo-LDH) heterogeneous catalyst by a simple co-precipitation method to activate peroxymonosulfate (PMS) for degrading the typical pharmacologically active compound (PhAC) O-desmethylvenlafaxine (ODV) in water, so as to solve the increasingly serious water environment pollution caused by PhAC. The physical and chemical properties of CoMo-LDH were characterized by XRD, FTIR, TEM and XPS, and the performance and mechanism of the CoMo-LDH/PMS system for degrading ODV were systematically investigated. When the dosages of PMS and CoMo-LDH were 0.1 mmol/L and 0.05 g/L, respectively, the catalytic system could completely remove 2 mg/L ODV within 15 min. The catalytic mechanism showed that the main active species in the system was sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). The Co-Mo redox cycle not only promoted the efficiency of catalyst for activating PMS, but also improved the regeneration and reuse performance of the catalyst. In addition, the toxicity change of ODV predicted by ecotoxicity calculation software showed that the CoMo-LDH/PMS system could effectively inhibit the ecotoxicity of ODV.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978618)

通信作者: 曾寒轩 E-mail: hanxuanzeng@zjut.edu.cn

Key words: layered double hydroxide; peroxymonosulfate; O-desmethylvenlafaxine; catalytic mechanism; ecotoxicity

药理活性化合物(PhAC)是一类常用于治疗人类和动物疾病的药品。PhAC中约有60%~80%(每年约100 000 t以上)无法被动物或人体吸收而被直接排入水环境中^[1]。这类有机物具有高度化学稳定性难以被常规水处理工艺去除^[2]。目前研究人员已经在包括地表水和地下水的水体中检测到了超过 $\mu\text{g/L}$ 水平的PhAC,这类具有环境持久性的物质可以通过水循环或食物链重新回到人体,对人类健康构成潜在威胁^[3]。O-去甲基文拉法辛(ODV)是一种被广泛用于治疗抑郁症、强迫症和神经性厌食的药物,由于其生产量和消耗量巨大,已经成为水中常被检出的一种典型PhAC^[4]。ODV在自然环境条件下的持续累积对水生生物和人类的潜在影响依然不明确。更重要的是,ODV已经被证实是有毒消毒副产物的潜在前体物^[5]。因此,针对水中ODV的有效处理技术研究已经成为目前行业的迫切需求。

基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的过一硫酸盐(PMS)活化是一种控制水中有机污染物的高级氧化技术。相较于羟基自由基($\cdot\text{OH}$), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 拥有更高的氧化还原电位、更长的半衰期和更强的抗环境冲击能力,因此基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术被认为是一种更具应用前景的除污技术^[6-7]。研究表明,以钴的氧化物和氢氧化物为代表的催化剂能够有效活化PMS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,但这类纯物质在活化PMS时通常表现出较低的循环再生能力,活性位点容易在反应过程中丧失,从而严重限制了它们的推广应用^[8]。水滑石(LDH)是一种在水处理领域被广泛应用的二维层状材料,其具有的特殊双金属结构赋予了LDH活化PMS的潜能^[9]。笔者为改善纯钴基催化剂活化PMS时表现出的缺陷,利用LDH独特的空间结构优势合成了一种新型物质CoMo-LDH,用于活化PMS以降解水中的ODV,并考察了不同水质背景条件对降解过程的影响,阐明了CoMo-LDH活化PMS的机理,并揭示了ODV在CoMo-LDH/PMS作用下的毒性变化。

1 材料与方法

1.1 主要化学试剂与仪器

主要化学试剂:过一硫酸氢钾(PMS,纯度 \geq

47%)和O-去甲基文拉法辛(ODV)购自德国Sigma-Aldrich®有限公司,六水氯化钴、四水钼酸铵、氢氧化钠、硫酸、甲醇、叔丁醇等购自上海国药集团有限公司。实验所涉及的药剂均为分析纯。实验所用水为超纯水。

主要仪器:恒温水浴锅、pH计、高效液相色谱仪、超纯水机等。

1.2 CoMo-LDH的制备与表征

将0.011 g六水氯化钴和0.087 g四水钼酸铵混溶于100 mL超纯水中后超声10 min记为溶液A,将0.002 g氢氧化钠溶于100 mL超纯水中记为溶液B,使用氮气对A、B溶液进行30 min除氧,在室温、氮气保护和强烈搅拌下,将已完全除氧的B溶液逐滴滴入A溶液中,直到溶液pH达到9.0,将所得溶液密封后继续于室温下搅拌12 h,然后过滤洗净,于60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥完全后研磨即得到CoMo-LDH。

使用Tecnai G2 F30型透射电镜(TEM)、X'Pert PRO型X射线衍射仪(XRD)、Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、Kratos AXIS Ultra(DLD)型X射线光电子能谱仪(XPS)表征CoMo-LDH的物理化学性能。

1.3 ODV降解实验

将0.05 g/L的CoMo-LDH在磁力搅拌下分散到2 mg/L的ODV溶液中,然后加入0.1 mmol/L现配PMS溶液启动催化反应。在预设的时间点从溶液中取出1.0 mL样品并立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(0.1 mol/L)淬灭,随后过0.22 μm 滤膜,使用高效液相色谱仪测定ODV残余浓度。为排除缓冲离子的影响,所有实验均未使用缓冲溶液。如有必要,使用1.0 mol/L的NaOH或 H_2SO_4 溶液调节溶液初始pH。所有实验都至少进行两次以保证它们的可重复性。采用一级动力学方程拟合催化体系降解ODV的数据,计算其反应速率常数。采用总有机碳分析仪检测TOC;采用原子吸收光谱仪检测金属离子溶出量。

1.4 降解产物的检测与毒性预测

使用高效液相色谱/质谱联用仪检测溶液中的降解中间产物,并利用美国环保署开发的T. E. S. T. 软件预测降解产物的LC50和LD50(分别表示其对

水蚤和大鼠的致命摄入浓度)、生物富集系数(BF)、发育毒性(DT)、致突变性(MG)。

2 结果与讨论

2.1 CoMo-LDH 的表征结果分析

CoMo-LDH 的 TEM 图片如图 1(a) 所示,可以看出,制得的 CoMo-LDH 呈现 LDH 典型的纳米片状结构;图 1(b) 为 CoMo-LDH 的高分辨 TEM 图片,其中晶格间距为 0.259 nm 的晶格纹对应 LDH 的 (100) 晶面^[10];图 1(c) 所示的 CoMo-LDH 的 EDX 能谱图表明,Co、Mo 和 O 元素均匀分布在 LDH 表面,此外并未发现其他杂质元素。以上结果表明,本研究所制备的 CoMo-LDH 纯度高、结晶好、结构完整。同时元素含量分析结果表明,CoMo-LDH 中 Co 和 Mo 元素原子含量之比约为 3:1,符合 LDH 的分子结构组成比例^[11]。

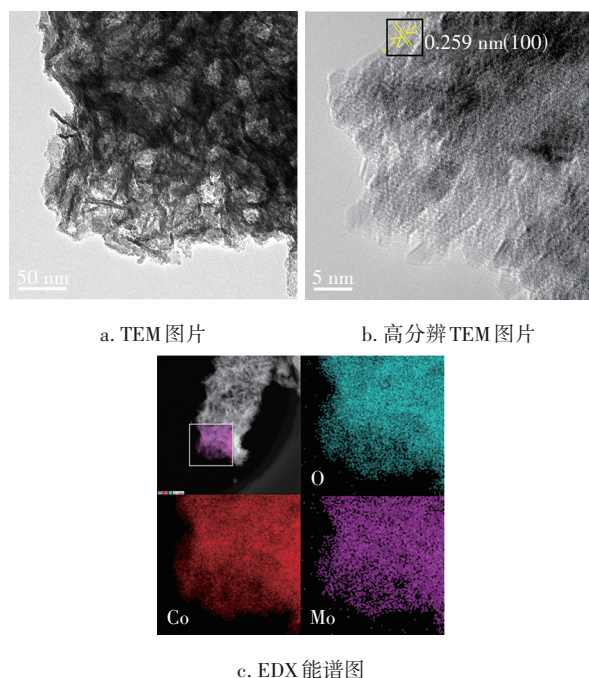


图 1 CoMo-LDH 的电镜图片

Fig.1 Electron microscope images of CoMo-LDH

图 2 为 CoMo-LDH 的 XRD 图谱,在 2θ 为 11.6° 、 23.2° 、 33.6° 和 59.8° 处出现的 4 个衍射峰分别对应 LDH 的 (003)、(006)、(100) 和 (110) 晶面,这与相关文献和标准 XRD 数据库中的衍射图谱 (JCPDS No. 46-0605) 一致,XRD 表征结果证实本研究合成的 CoMo-LDH 的结晶度较好^[12]。此外,特征峰的衍射强度都较低,这表明 CoMo-LDH 的晶粒较小,多以纳米级存在,这一结果与 TEM 图片相符。

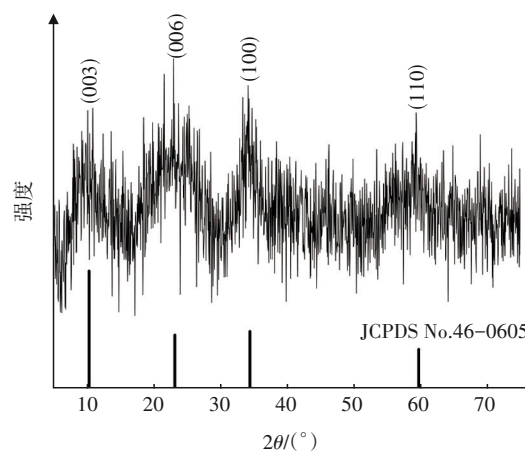


图 2 CoMo-LDH 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of CoMo-LDH

2.2 CoMo-LDH/PMS 体系对 ODV 的降解效果

2.2.1 不同体系中 ODV 的降解效果

ODV 在不同反应体系中的降解效果如图 3 所示。单独投加 CoMo-LDH 和 PMS 几乎不能去除 ODV,这表明 CoMo-LDH 对 ODV 的吸附能力可以忽略不计,而 PMS 也几乎不能直接氧化 ODV。值得注意的是,CoMo-LDH/PMS 体系中 ODV 的降解率在 15 min 时达到 100%,这表明 CoMo-LDH 和 PMS 共存时,CoMo-LDH 能够快速活化 PMS 产生大量强氧化性活性物质降解水中 ODV。此外,本研究还以过二硫酸盐 (PDS) 为氧化剂探究了 CoMo-LDH 活化 PDS 降解 ODV 的效果,如图 3 所示,CoMo-LDH/PDS 体系几乎无法降解 ODV,这可能是由于 PMS 分子结构高度不对称,使其更容易被过渡金属催化剂活化^[13]。

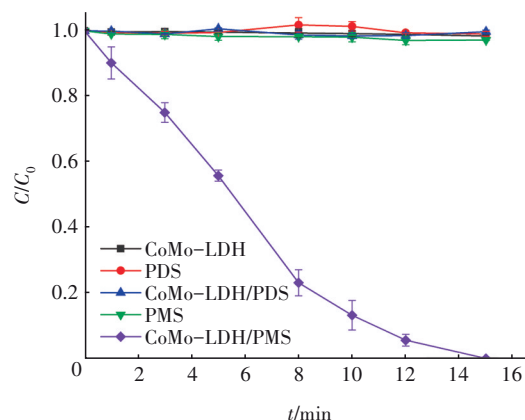


图 3 ODV 在不同体系中的降解效果

Fig.3 Degradation effect of ODV in different systems

2.2.2 初始 pH 对 ODV 降解效果的影响

溶液初始 pH 对 CoMo-LDH/PMS 体系降解 ODV 的影响如图 4 所示。当初始 pH 为 3.0、5.0、7.3、9.0

时,ODV的降解反应速率常数分别为0.026、0.040、0.225、0.060 min^{-1} ,这表明酸碱性能均会影响体系的催化效率。pH同时影响PMS的存在形态和催化剂的表面电荷,PMS的 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 和 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 分别为0和9.4,因此,当pH接近9.4时,PMS主要以难以被活化的 SO_5^{2-} 形式存在,导致体系在pH为碱性时催化效率下降^[14]。通过测定可知,CoMo-LDH的 pH_{pzc} 为8.16,这表明当 $\text{pH}>8.16$ 时,催化剂表面将带负电荷,这不利于PMS扩散到LDH表面。以上进一步解释了碱性环境中ODV去除率较低的现象。而酸性条件对催化体系的抑制是由于过量的 H^+ 会淬灭水中包括 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在内的活性自由基,进而导致ODV的降解效率降低^[15-16]。

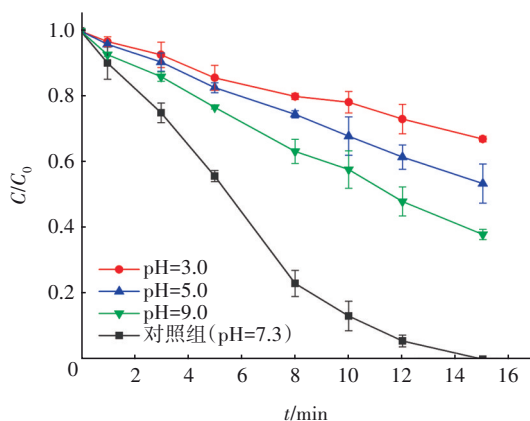


图4 初始pH对ODV降解效果的影响

Fig.4 Effect of initial pH on ODV degradation

2.2.3 共存阴离子对ODV降解效果的影响

选用水中常见的3种阴离子(NO_3^- 、 HCO_3^- 和 HPO_4^{2-}),研究共存阴离子对CoMo-LDH/PMS体系降解ODV的影响,结果如图5所示。当体系中存在5 mmol/L的 NO_3^- 时,ODV的去除率由100%降至79.2%,这是由于 NO_3^- 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧化性更弱的 NO_3^{\cdot} ^[17]。值得注意的是,体系中存在5 mmol/L的 HCO_3^- 或 HPO_4^{2-} 均会促进ODV的降解,其降解反应速率分别升至0.378和0.253 min^{-1} ,这是由于 HCO_3^- 和 HPO_4^{2-} 对溶液pH具有缓冲作用,根据测试结果,当 HCO_3^- 和 HPO_4^{2-} 加入溶液后,溶液pH稳定在8.0左右,正处于最佳反应pH附近。此外,也有研究表明, HCO_3^- 和 HPO_4^{2-} 均能够活化PMS产生更多的活性物种,在缓冲和活化的共同作用下, HCO_3^- 和 HPO_4^{2-} 对自由基的潜在淬灭可能不占主导作用^[18-19]。

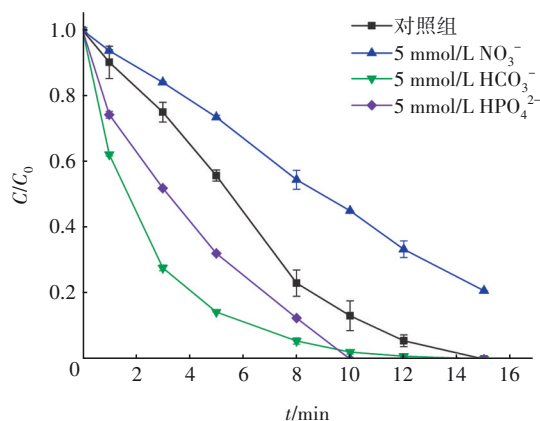


图5 共存阴离子对ODV降解效果的影响

Fig.5 Effect of coexisting anion on ODV degradation

2.2.4 循环次数对ODV降解效果的影响

通过5次连续循环回用实验考察CoMo-LDH的可回用性和催化稳定性,结果如图6所示。ODV的降解效率随着催化剂循环次数的增加而略微下降,5次循环实验的ODV去除率分别为100%、98%、93%、90%和86%,这表明CoMo-LDH在活化PMS时表现出了优越的稳定性,是一种具有潜在应用前景的PMS催化剂。此外,多次循环中催化效率的下降可能是降解过程中部分污染物及其降解中间产物被吸附在催化剂表面,导致催化活性位点被覆盖。

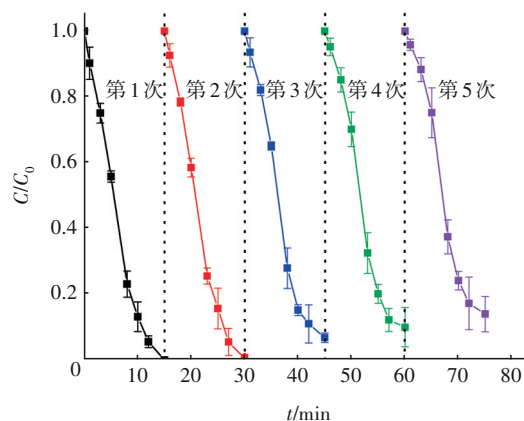


图6 循环次数对ODV降解效果的影响

Fig.6 Effect of reused times on ODV degradation

2.3 催化降解机理分析

2.3.1 活性物种淬灭实验

为研究CoMo-LDH活化PMS的机理,首先利用电子顺磁共振波谱仪(EPR)检测体系中存在的活性物种,结果如图7所示。单独投加PMS时未出现活性物种特征吸收峰,这表明PMS自身几乎无法产生活性物种。而在CoMo-LDH/PMS体系中检测到了

窄七重峰(1:2:1:2:1:2:1),显示了体系中有强氧化性物质产生,表明PMS能被CoMo-LDH快速活化产生包括 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在内的活性自由基^[20]。

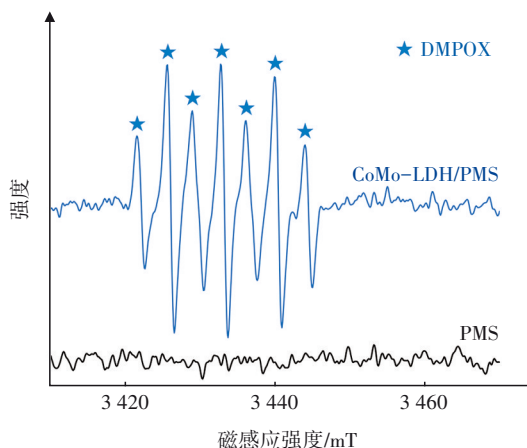


图7 催化体系的EPR光谱

Fig.7 EPR spectra of CoMo-LDH/PMS system

使用各种淬灭剂进一步确认体系中各活性物种的贡献度。乙醇(EtOH)与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率相当,常用于同时清除水中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$;叔丁醇(TBA)与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率远高于其与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率,常用于清除水中的 $\cdot\text{OH}$ ^[21]。因此,通过比较EtOH和TBA对催化体系的抑制效果,可以直观分辨两种自由基对ODV的降解贡献,结果见图8。

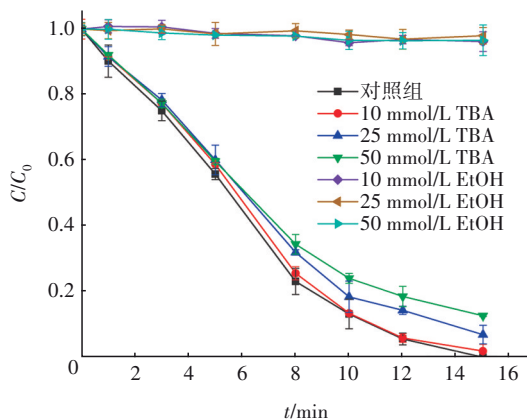


图8 淬灭剂对ODV降解效果的影响

Fig.8 Effect of scavengers on ODV degradation

由图8可知,在10 mmol/L的EtOH作用下,ODV的降解率从100%急剧下降至4%,而高浓度的EtOH对ODV降解的抑制作用也基本不再提高。此外,当10 mmol/L的TBA加入到催化体系中时,ODV的降解仅被轻微抑制,降解率从100%降至98%。进一步提高TBA浓度至25和50 mmol/L,ODV的降解率分别降至93%和87%。这一结果表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是体系

中主要的活性物种, $\cdot\text{OH}$ 对ODV降解的贡献可忽略不计。

2.3.2 催化剂反应前后的XPS分析

为研究CoMo-LDH活化PMS的机理,本研究利用XPS表征分析催化剂反应前后的元素价态变化。以C 1s(284.8 eV)的结合能为基准对XPS图谱进行碳校正后得到图9。

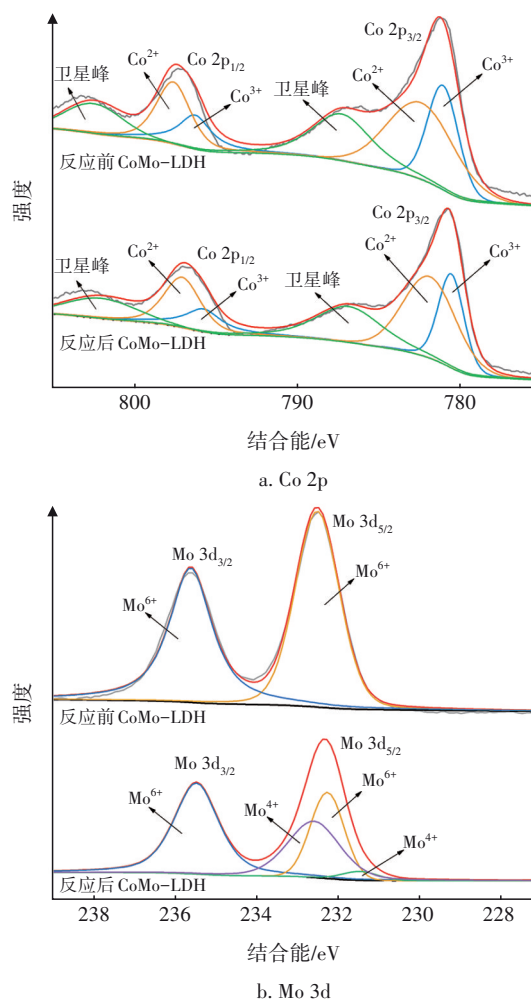


图9 反应前后CoMo-LDH的XPS图谱

Fig.9 XPS spectrum of fresh and used CoMo-LDH

从图9(a)可以看出,Co元素可分为Co 2p_{1/2}和Co 2p_{3/2}两个主峰,由于Co 2p_{1/2}和Co 2p_{3/2}所包含的化学信息一致,本研究以Co 2p_{3/2}为例进行分析。通过对Co 2p_{3/2}去卷积化可知,结合能为780.8和782.5 eV处的两个峰分别对应于Co³⁺和Co²⁺^[22-23]。如图9(b)所示,Mo元素中结合能位于232.5和235.6 eV的峰分别对应于Mo 3d_{5/2}和Mo 3d_{3/2},通过对两个峰去卷积化可知,CoMo-LDH中Mo的存在形态为Mo⁶⁺^[11]。进一步对反应后CoMo-LDH的XPS图谱进

行分析可知,催化反应前 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的相对含量分别为 60.6% 和 39.4%, 反应后相对含量分别为 63.2% 和 36.8%, Co^{2+} 与 Co^{3+} 的比值从 1.54 升至 1.72。这与文献中报道的结果不一致^[24]。 Co^{2+} 是 PMS 的有效活化剂,其被氧化为 Co^{3+} 的同时激活 PMS 裂解为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是目前研究中认可的机理,然而 CoMo-LDH 活化 PMS 后 Co^{2+} 的含量不降反升,这表明氧化还原循环存在于催化剂内部,加速了 Co^{3+} 向 Co^{2+} 的转化。由图 9(b) 可知,与反应前 CoMo-LDH 的 XPS Mo 3d 图谱相比,反应后的 CoMo-LDH 中检测到了 Mo^{4+} 的存在(相对含量为 52.2%),其特征峰分别位于 231.5 和 232.6 eV 处^[25]。

2.3.3 催化机理分析

基于实验结果和表征结果,提出了 CoMo-LDH 活化 PMS 降解 ODV 的机理,如图 10 所示。

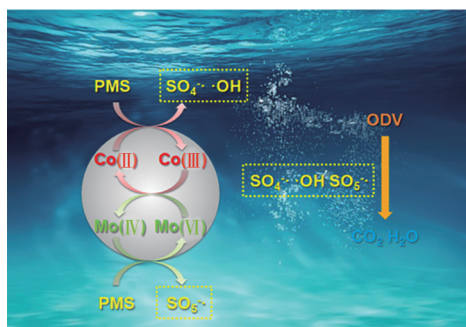
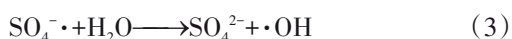
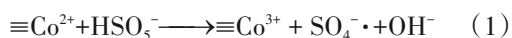


图 10 CoMo-LDH 活化 PMS 降解 ODV 的机理

Fig.10 Proposed catalytic mechanism of PMS activation by CoMo-LDH

当 PMS 扩散到 CoMo-LDH 表面时,催化剂结构中的 Co^{2+} 和 Mo^{6+} 分别作为电子供体和受体裂解 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ [见式(1)和式(2)];进一步地, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与水分子反应生成少量 $\cdot\text{OH}$ [见式(3)]^[26];与此同时,催化剂内部存在的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 氧化还原双循环促进了主要活性位点 Co^{2+} 的再生,提高了 PMS 的利用率 [见式(4)]^[27-28];最终,CoMo-LDH 活化 PMS 产生的大量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够迅速将水中 ODV 降解为各种中间体,并最终矿化为二氧化碳和水等无机物。



2.4 生态毒性分析

通过高效液相色谱/质谱联用仪检测到体系中包括 ODV 在内的 9 种有机物。如图 11 所示,ODV 在催化体系的作用下初步分解为 P1、P2、P3,进而分别分解为 P4、P5、P6,最后分解为 P7,随着反应时间的延长逐渐被矿化。通过对 9 种物质进行生态毒性计算可知,ODV 的 LC50 和 LD50 值分别为 5.84 mg/L 和 1 386.77 mg/kg, BF、DT 和 MG 值分别为 95.14、0.72 和 0.25,表明 ODV 极容易在生物体内富集并具有较强的发育毒性。在催化体系的作用下,ODV 所有降解中间产物的 LC50 和 LD50 值均有所上升,三级降解产物 P7 的 LC50 和 LD50 值更是升至 37.84 mg/L 和 2 709.37 mg/kg,表明其对水蚤和大鼠的生态毒性显著下降。另外,ODV 降解中间产物的生物富集能力、发育毒性和致突变性都出现了一定程度的增减,表明在实际工程应用中应当重点监测一级和二级中间产物的累积。值得注意的是,P7 的 BF、DT 和 MG 值分别显著降低至 10.71、0.49 和 0.1,表明 P7 难以生物富集且不具有发育毒性和致突变性。以上结果表明,CoMo-LDH/PMS 体系能够有效抑制 ODV 的生态毒性,具有较好的工程应用前景。

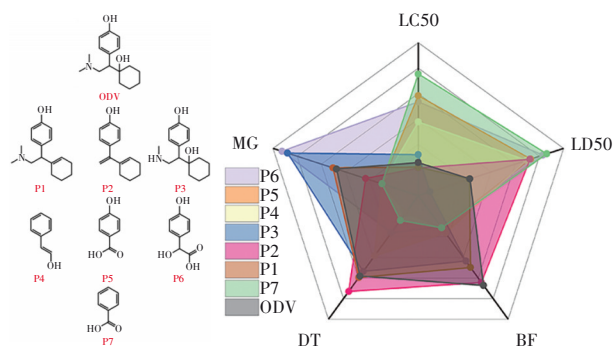


图 11 ODV 及其降解产物的生态毒性

Fig.11 Ecotoxicity of ODV and its intermediates

3 结论

① 采用简单的共沉淀法合成了新型催化剂 CoMo-LDH,用于活化 PMS 以降解水中典型 PhAC 污染物 ODV。

② 当 PMS 和 CoMo-LDH 的投量分别为 0.1 mmol/L 和 0.05 g/L 时,催化体系能够在 15 min 内将 2 mg/L 的 ODV 完全去除;催化剂在 5 次循环回用后依然表现出了较高的催化活性,表明 CoMo-LDH 具有较好的应用前景。

③ CoMo-LDH/PMS体系中的主要活性物种为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$;Co-Mo氧化还原双循环促进了主要活性位点 Co^{2+} 的再生。

④ 通过对ODV在体系作用下的毒性变化预测可知,CoMo-LDH/PMS体系能够有效抑制ODV的生态毒性。

参考文献:

- [1] KLEYWEGT S, PAYNE M, NG F, *et al.* Environmental loadings of active pharmaceutical ingredients from manufacturing facilities in Canada[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 257-264.
- [2] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4553-61.
ZHANG Xiaojiao, BAI Yangwei, ZHANG Yuan, *et al.* Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Liaohe River basin, China [J]. *Environmental Science*, 2017, 38 (11): 4553-4561 (in Chinese).
- [3] COSTA F, LAGO A, ROCHA V, *et al.* A review on biological processes for pharmaceuticals wastes abatement—a growing threat to modern society [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7185-7202.
- [4] SCHULTZ M M, FURLONG E T, KOLPIN D W, *et al.* Antidepressant pharmaceuticals in two U. S. effluent-impacted streams: occurrence and fate in water and sediment, and selective uptake in fish neural tissue[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(6): 1918-1925.
- [5] LAMBROPOULOU D, EVGENIDOU E, SALIVEROU V, *et al.* Degradation of venlafaxine using TiO_2/UV process: kinetic studies, RSM optimization, identification of transformation products and toxicity evaluation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323(Pt A): 513-526.
- [6] 徐彬焜, 余韵, 潘志刚, 等. 紫外活化过硫酸盐工艺降解二苯甲酮-3效果研究[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(23): 69-74, 80.
XU Binkun, YU Yun, PAN Zhigang, *et al.* Degradation of benzophenone-3 by UV-activated persulfate process [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(23): 69-74, 80 (in Chinese).
- [7] 唐海, 李洋, 汤同欢, 等. CuO/UV/过硫酸盐体系深度降解印染废水[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(19): 89-94.
TANG Hai, LI Yang, TANG Tonghuan, *et al.* Advanced degradation of dyeing wastewater by CuO/UV/persulfatesystem [J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(19): 89-94 (in Chinese).
- [8] ZHANG Q, HE D, LI X, *et al.* Mechanism and performance of singlet oxygen dominated peroxymonosulfate activation on CoOOH nanoparticles for 2,4-dichlorophenol degradation in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121350.
- [9] SONG Q, WANG J, SUN Q, *et al.* Anion-dependent topochemical conversion of CoAl-LDH microplates to hierarchical superstructures of CoOOH nanoplates with controllable orientation [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(71): 10285-10288.
- [10] BAO J, WANG Z, XIE J, *et al.* The CoMo-LDH ultrathin nanosheet as a highly active and bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(11): 2964-2970.
- [11] MOSTAFA M S, BAKR A A, EL NAGGAR A M A, *et al.* Water decontamination via the removal of $\text{Pb}(\text{II})$ using a new generation of highly energetic surface nano-material: $\text{Co}^{2+}/\text{Mo}^{+6}$ -LDH [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 461: 261-272.
- [12] PANG H, LI X, ZHAO Q, *et al.* One-pot synthesis of heterogeneous Co_3O_4 -nanocube/ $\text{Co}(\text{OH})_2$ -nanosheet hybrids for high-performance flexible asymmetric all-solid-state supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2017, 35: 138-145.
- [13] 龙安华, 雷洋, 张晖, 等. 活化过硫酸盐原位化学氧化修复有机污染土壤和地下水[J]. *化学进展*, 2014, 26(5): 898-908.
LONG Anhua, LEI Yang, ZHANG Hui, *et al.* In situ chemical oxidation of organic contaminated soil and groundwater using activated persulfate process [J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26 (5): 898-908 (in Chinese).
- [14] ZHU Y, CHEN S, QUAN X, *et al.* Cobalt implanted TiO_2 nanocatalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(2): 520-525.
- [15] HUANG Y H, HUANG Y F, HUANG C I, *et al.* Efficient decolorization of azo dye reactive black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co^{2+} /PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co^{2+} .

- catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170 (2/3): 1110–1118.
- [16] SUN J, SONG M, FENG J, *et al.* Highly efficient degradation of ofloxacin by UV/Oxone/ Co^{2+} oxidation process [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1536–1543.
- [17] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41–62.
- [18] YANG S, WANG P, YANG X, *et al.* Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/3): 552–558.
- [19] YANG Y, JIANG J, LU X, *et al.* Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: a novel advanced oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (12): 7330–7339.
- [20] TIMMINS G S, LIU K J, BECHARA E J H, *et al.* Trapping of free radicals with direct in vivo EPR detection: a comparison of 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide and 5-diethoxyphosphoryl-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide as spin traps for $\text{HO}\cdot$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 1999, 27 (3/4): 329–333.
- [21] CAI C, ZHANG H, ZHONG X, *et al.* Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water[J]. *Water Research*, 2014, 66: 473–485.
- [22] YAN W, BIAN W, JIN C, *et al.* An efficient bi-functional electrocatalyst based on strongly coupled CoFe_2O_4 /carbon nanotubes hybrid for oxygen reduction and oxygen evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 177: 65–72.
- [23] CHEN C B, ZHANG F, LI C X, *et al.* A magnetic CoFe_2O_4 -CNS nanocomposite as an efficient, recyclable catalyst for peroxymonosulfate activation and pollutant degradation[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(87): 55020–55025.
- [24] HUANG Y F, HUANG Y H. Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in bisphenol A degradation using an efficient Co^{2+} /PMS oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 418–426.
- [25] CHOI J G, THOMPSON L T. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 93(2): 143–149.
- [26] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502–1517.
- [27] DING D, YANG S, CHEN L, *et al.* Degradation of norfloxacin by CoFe alloy nanoparticles encapsulated in nitrogen doped graphitic carbon (CoFe@N-GC) activated peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123725.
- [28] LI J, XU M, YAO G, *et al.* Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe_2O_4 activated peroxymonosulfate (PMS) process: kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 1012–1024.

作者简介:陈劼(2001–),女,浙江杭州人,本科,主要研究方向为水污染控制技术。

E-mail:cj_9121@163.com

收稿日期:2022-04-15

修回日期:2022-06-14

(编辑:刘贵春)