

移动扫码阅读

严凯, 中山大学教授、博士生导师, 国家万人计划青年拔尖人才, 中山大学“百人计划”杰出人才, 校逸仙优秀学者。课题组长期从事生物质的资源化能源化等领域的研究。在 *Nature* 子刊、*Angewandte Chemie International Edition*、*Applied Catalysis B: Environmental*、*ACS Catalysis*、*AICHE Journal* 等国际学术期刊上发表 SCI 论文百余篇; 申请国家专利 15 项, 授权 9 项含美国专利、澳大利亚专利各 1 项, 企业转化 1 项; 受邀编著生物质英文专著 3 章, 受邀担任 *Frontiers in Plant Science*、*Sustainable Horizons* 等期刊副主编, 受邀担任 *Green Energy Environment*、*Current Green Chemistry*、*Biochar*、*eScience*、*Chinese Chemical Letters*、《物理化学学报》等期刊编委/青年编委; 获得国际 IAAM Medal 奖、教育部科技进步一等奖、RSC Top 1% 高被引学者、广东省环境科学学会青年科技奖等多项奖励。

杨直渝, 朱科, 许镇浩, 等. 基于过硫酸盐高级氧化技术降解抗生素的研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(5): 1-14.

YANG Zhiyu, ZHU Ke, XU Zhenhao, et al. Research advance on the degradation of antibiotics through advanced oxidation technology using persulfate[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(5): 1-14.

基于过硫酸盐高级氧化技术降解抗生素的研究进展

杨直渝¹, 朱 科¹, 许镇浩¹, 张晓蝶¹, 严 凯^{1, 2, *}

(1. 中山大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006;

2. 华南农业大学 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东 广州 510642)

摘要:近年来,随着生活水平的提高,我国药品生产和使用量急剧增加;同时个人护理产品的消费量也在快速增长,由此引发水环境中持续存在药物和个人护理产品等新污染物,其中抗生素类药物污染尤为突出。目前,基于过硫酸盐的高级氧化法,因其具有反应时间短、降解效率高、适用范围广等优点,被视为一种具有应用前景的水净化技术。本综述首先详细介绍国内抗生素的使用和污染现状,剖析抗生素的来源和迁移过程,其次系统阐述过硫酸盐的活化体系(热活化、辐射活化、超声活化、金属/非金属催化剂非均相活化等),再次深入探讨过硫酸盐高级氧化技术对抗生素的降解机理(自由基和非自由基机制),最后对该技术仍存在的问题进行了分析,对未来研究方向进行了展望。本文以期对活化过硫酸盐高级氧化技术在降解抗生素的实际应用中提供一定的参考。

关键词:抗生素;过硫酸盐;高级氧化技术;活化

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2023)05-0001-14

Research advance on the degradation of antibiotics through advanced oxidation technology using persulfate

YANG Zhiyu¹, ZHU Ke¹, XU Zhenhao¹, ZHANG Xiaodie¹, YAN Kai^{1, 2, *}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: In recent years, with the improvement of living standards, the production and use of pharmaceutical increased sharply in our country, and pharmaceutical and personal care products (PPCPs)

收稿日期:2023-03-03

DOI:10.20078/j.eep.20230408

基金项目:国家万人计划;国家自然科学基金(22078374);广东省基础与应用基础研究基金(2019A1515011718, 2019B1515120058)和广州科技项目(202206010145)

作者简介:杨直渝(1996—),男,贵州铜仁人,硕士研究生在读,主要研究方向为高级氧化技术降解抗生素。

E-mail: yangzhiyu73@mail2.sysu.edu.cn

通讯作者:严 凯(1982—),男,安徽六安人,教授,主要研究方向为生物质资源化与污染物去除。E-mail: yank9@mail.sysu.edu.cn

is also growing rapidly, which leads to the continuous existence of emerging contaminants such as pharmaceuticals and PPCPs in the water environment, with antibiotic pharmaceutical contamination being particularly prominent. At present, advanced oxidation technology of persulfate is regarded as a promising water purification technology due to its advantages such as short reaction time, high degradation efficiency and wide application range. This review firstly introduces the use and pollution status of antibiotics in China, and analyzes the source and migration process of antibiotics, then systematically expounds the activation system of persulfate (heat activation, radiation activation, ultrasonic activation and heterogeneous activation of metal/non-metallic catalysts), and discusses the degradation mechanism of advanced oxidation technology of persulfate on antibiotics (radical and non-radical mechanisms). Finally, the existing problems of this research direction are analyzed, and the future development direction is prospected. This review is expected to provide useful information for the practical application of persulfate advanced oxidation process in the degradation of antibiotics.

Keywords: Antibiotics; Persulfate; Advanced oxidation technology; Activation

0 引言

为了满足当前我国社会发展的医疗健康需求,保证畜牧业、农业、水产养殖业的稳定发展,抗生素药物被批量生产,并用于生物体疾病的医治与防治^[1-2]。在此过程中,因人类对抗生素药物的滥用及其在生物体内的不完全代谢,而导致大量的抗生素仍以母体分子结构的形式存在于生活废水、医疗废水、养殖废水等自然水体中^[3]。这些残留的抗生素会对人体造成潜在伤害,因此亟需开发经济的、高效的、环境友好的处理工艺应对水体抗生素污染物^[4-6]。

目前诸多研究证实,高级氧化技术是最具有应用前景的技术之一^[7-8]。其大多依靠多种氧化剂联用,或氧化剂与催化剂联用,高效产生具有强氧化性的活性氧物种(ROS),这些ROS可将水体污染物氧化为小分子有机物、二氧化碳和水等低毒甚至无毒无害的产物^[9-10]。过硫酸盐高级氧化技术可以产生较高氧化还原电位的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $E_0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$)。 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 不仅可以直接氧化降解污染物,还可以与 H_2O 、氢氧根(OH^-)等物质经自由基链式反应生成其他的ROS(包括:羟基自由基、超氧自由基、单线态氧等),进而构成多组分氧化体系,提高降解体系普适性^[11-13]。此外, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 具有pH适用范围宽,受无机离子影响小、对含不饱和键或芳香环的污染物有高选择性且氧化效率高等优点。因而该技术兼具强氧化能力和低处理成本优势,对水体抗生素污染的治理具有良好的应用前景^[14]。

本综述将基于过硫酸盐高级氧化技术降解抗

生素的研究进展,首先详细介绍国内抗生素药物污染状况,然后系统阐述过硫酸盐的活化体系,深入探讨过硫酸盐高级氧化技术对抗生素降解的机理,最后对存在的问题进行了分析,对未来研究方向进行了展望。

1 抗生素药物概述

1.1 抗生素使用现状

随着世界范围内医药行业的发展,2000年至2015年期间,以限定日剂量^[15]表示的抗生素消费量增加了65%,抗生素消费率增加了39%。目前,我国的抗生素产能与消费体量均居世界前列^[16-17]。在我国的医疗体系下, β -内酰胺类(BLAs)、喹诺酮类(FQs)、四环素类(TCs)、大环内酯类(MLs)以及磺胺类(SAs)等抗生素药物的应用最为广泛^[18]。据报道,2013年中国的抗生素总用量约为16.2万t,人类消耗的抗生素约占抗生素总量的48%,其余部分由动物消耗。其中,SAs、TCs、FQs、MLs、BLAs和其他抗生素分别占总使用量的5%、7%、17%、26%、21%和24%。受人口密集程度、医疗业、制药业、农业发展水平等因素的影响,华东地区对上述五大类抗生素(其他抗生素除外)的消费量较大(38 800 t),西北地区的消费体量较小,仅有2 360 t^[19-20]。

1.2 抗生素污染现状

中国已成为一个药品产量和使用量的大国,这可能会使抗生素在环境中显著存在。2005—2016年期间,在中国主要河流和海洋水样中共检测了94种抗生素。这些抗生素可分为五大类(包括SAs、FQs、TCs、MLs和 β -Ls)和其他抗生素^[21]。

中国七大河流四海报告的抗生素覆盖率如图 1 所示,在河流和沿海水样中分别检测到 88 种和 45 种抗生素。水样中抗生素总含量依次为海河(Hai River,65),长江(Yangtze River,61),珠江和辽河(Pearl River and Liao River,39),黄海(Yellow Sea,33),南海和渤海(South China Sea and Bohai Sea,28),黄河(Yellow River,21),淮河(Huai River,7),松花江(Songhua River,5),东海(East China Sea,3)。此外,LIU 等^[22-25]系统综述了中国

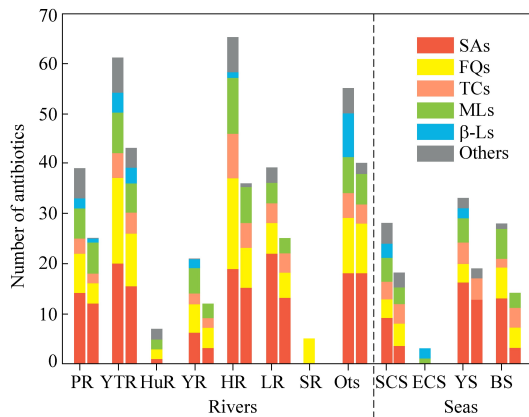


图 1 中国主要河流和海洋中报告的抗生素数量^[21]

Fig. 1 Numbers of reported antibiotics in major rivers and sea in China^[21]

主要湖泊水环境的抗生素污染现状。在典型的湖泊地表水中(鄱阳湖、洞庭湖、太湖、滇池和巢湖等)共检测到 37 种抗生素,其中包括 14 种 SAs、9 种甲氧苄啶类(TMP)、5 种 FQs、5 种 TCs、6 种 MLs 和 2 种林可酰胺类,检出抗生素的浓度范围为 0~940 ng/L,并且发现 FQs 抗生素对湖泊具有较大的生态环境风险。

1.3 抗生素的特性

在早期,抗生素被定义为微生物或高等植物在生命活动过程中产生的某些次级代谢产物,其对细菌具有抑制或灭杀作用,因此也被称为抗菌素。然而随着医学技术的不断进步,抗病毒、抗肿瘤等抗生素药物的出现,说明抗生素药物同样能够抑制病毒与癌细胞的生长、繁殖及代谢^[26]。因而,科研人员进一步将抗生素的定义完善为:微生物在生产活动中,产生对其他病原性微生物具有抑制作用的一类化学物质即为抗生素(包括合成及半合成产品)。

目前,根据抗生素分子在化学结构上的差异,主要分为 FQs、TCs、BLAs、MLs 以及 SAs 等五大类药物抗生素^[27]。抗生素一般为复杂的大分子结

构,含有大量的功能官能团。在不同的 pH 条件下,抗生素可以是中性、阳离子、阴离子或两性离子的分子。因此,由于单个分子的功能不同,它们的理化和生物学性质、吸附行为、光反应性、抗生素活性和毒性等也可能随 pH 而变化,这也是在抗生素污染治理过程中需要关注的内容^[28]。由于细菌和哺乳动物细胞的差异,特别是结构和代谢的差异,使得抗生素药物能够对细菌有机体选择性产生毒性,通常对宿主细胞不会造成明显损害^[29-30]。

1.4 抗生素污染的来源及迁移途径

抗生素在生产源头、使用过程以及后续处理过程,都会造成不同程度的残留。如图 2 所示,可以将抗生素污染的来源及转移路径主要分为以下三条路线。

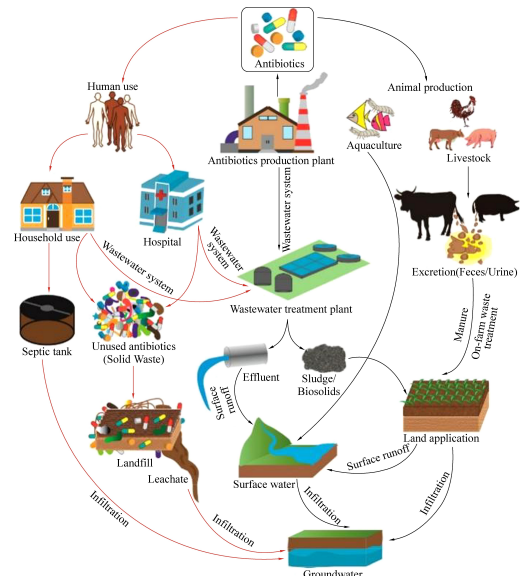


图 2 抗生素污染来源及迁移路径^[35]

Fig. 2 The antibiotic contamination sources and migration paths^[35]

一是抗生素生产过程的污染及迁移途径。抗生素生产企业为了满足全球不断增长的抗生素使用需求,不断地提升其产能的同时,也不断地排放着含有大量抗生素药物及制药原料的废水。这部分废水虽然通过污水处理系统进行处理,但是,由于抗生素分子本身的生化难降解性及生物毒性等特征,很难被现有的污水处理系统完全降解和矿化^[31]。此外,传统的污水处理厂通常不设专门的抗生素处理模块,使得抗生素在传统污水处理厂中难以去除^[32]。污水处理厂中残留的抗生素一部分通过出水排出,进入地表自然水体,进而通过地下渗流进入地下水。另一部分残留的抗生素及

其衍生物吸附在生物污泥(活性污泥、颗粒污泥等)中^[33]。含抗生素污泥经过堆肥、发酵等过程形成有机肥,其中的抗生素由施肥过程进入土壤环境中,最终通过地表径流及地下渗流进入地表水/地下水环境中^[17]。

二是人类医疗活动产生的抗生素污染及迁移途径。生产的抗生素用以人类医疗活动时,由于人体对抗生素的不完全吸收与代谢,其中大部分通过尿液与粪便的形式,流入生活废水中。医院作为用药大户,在疾病医治过程中会产生大量含抗生素医疗废水。这部分废水中的抗生素同样会因污水处理厂的不完全降解,被排入自然水环境中。此外,我国农村地区分布较广,农村地区多以化粪池的形式对粪便与尿液进行资源化处理。因此,农村地区尿液与粪便中的抗生素多由堆肥、还田过程进入土壤环境中,进而通过地下渗流流入地下水环境。需要注意的是,对于以固体废物形式处理的未使用抗生素、过期抗生素、抗生素包装物,其中残留的抗生素会以垃圾渗滤液的形式进入水环境中^[27]。

三是农业及养殖业产生的抗生素污染及迁移途径。农业、畜禽养殖、水产养殖、特种养殖等涉农行业对抗生素的消耗正成为水体抗生素污染的主要来源。尤其是对于发展中国家,农业作为支柱性产业,体量庞大。农民作为农业发展的主体,通常缺乏对应的专业知识技能,对于适用抗生素的种类及用量缺乏科学依据,这很容易造成施加抗生素的种类繁杂、用量不明、药效有限,进而过量施加抗生素的局面。特别对于水产养殖业,无法对养殖对象的药物摄入量实现定量控制,在实际养殖过程中往往需要过量投加,才能保证对疾病的医治与防治,最终导致大量的抗生素药物直接进入水体环境中^[34]。

此外,陆地种植与畜禽养殖等产业也是抗生素污染的主要源头。陆地种植使用后的农用抗生素(杀菌剂、杀虫剂、除草剂),多沉积于土壤表面,由微生物代谢分解一部分,剩余部分通过水循环系统进入自然水体,还有少部分抗生素可由植物吸收,当含有抗生素的植物可被人类或动物食用时,抗生素分子又可通过食物链进一步迁移^[36]。畜禽养殖所用抗生素主要残留于畜禽排泄物中,通过堆肥还田、地表径流、地下渗流等方式进入天然水/土壤环境中,造成抗生素污染。尽管如此,我国分布广泛的陆地养殖产业,其庞大的抗生素

消费量,依旧对大部分江河流域造成了严重的抗生素污染^[37-39]。

1.5 抗生素对环境的危害

自然界中,微生物长期暴露在高剂量抗生素的环境中,会加快抗生素抗性基因(ARG)和抗生素抗性细菌(ARB)的产生,加速抗生素抗性的传播,进一步使得抗生素药物在使用过程中药效减弱,甚至失效。从而对医疗业、农业、水产养殖业等行业造成严重威胁。耐药性的发展是微生物的正常进化过程,但是自然环境中长期存在的高剂量抗生素残留而产生的选择压力会加速耐药性的发展。世界卫生组织(WHO)建立的全球细菌耐药性监测网络,在2014年的监测报告中说明细菌耐药性的提高可能与较大的抗生素用量有关^[40]。ZHANG等^[41]通过对数线性回归分析证实了北京市温榆河流域中FQs、TCs和SAs的浓度与大肠杆菌对FQs($p<0.05$)、TCs($p<0.05$)和SAs($p<0.05$)的耐药性密切相关。

除耐药性之外,抗生素对非目标生物的潜在生理效应也值得特别关注。ARISTILDE等^[42]研究表明,喹诺酮类抗生素可能对光合生物产生生态毒理学影响。喹诺酮类抗生素中的喹诺酮环和仲氨基可作为光系统II中的醌位抑制剂,从而抑制光合生物的光合作用,影响其生长发育。此外,大部分的喹诺酮类抗生素都具有遗传毒性,尤其是第三代和第四代喹诺酮类抗生素均会引起遗传毒性^[43]。MARINA等^[44]研究了红霉素、土霉素、磺胺甲恶唑、氧氟沙星、林可霉素、克拉霉素6种抗生素对水体生物的生态毒性。结果表明,氧氟沙星是唯一的遗传毒性化合物,磺胺甲恶唑、氧氟沙星和林可霉素具有致突变作用。在环境风险方面,大环内酯类化合物对水环境的危害最大。此外,环丙沙星、红霉素、磺胺甲恶唑等抗生素可对水蚤产生光毒性,破坏软体动物的免疫系统,还会影响鱼类早期的正常发育过程^[45-46]。

2 过硫酸盐高级氧化技术

近年来,基于过硫酸盐的高级氧化体系在去除水体有机污染方面展现出广阔的应用前景。其中过二硫酸盐(PDS, $S_2O_8^{2-}$)与过氧单硫酸盐(PMS, HSO_5^-)应用最为广泛^[47],然而常规条件下,PMS/PDS均比较稳定,需要一定的方式去打破PMS/PDS分子中的O—O键,从而产生 $SO_4^{\bullet-}$ ^[48]。如图3所示,PMS分子中O—O键为非对称结构,

更易被活化^[49-50]。本文主要以过硫酸盐为氧化剂,概述了激活的主流方法,大致分为两类:其一,基于能量输入型的均相活化体系,主要包括:热活化、辐射活化、超声活化等;其二,基于金属/非金属催化剂的非均相活化体系^[51]。

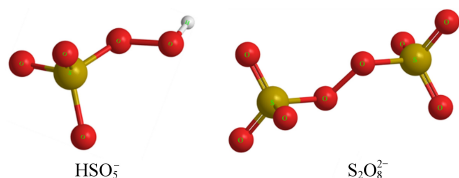


图3 PMS与PDS的分子结构图

Fig. 3 The molecular structure of PMS and PDS

2.1 能量输入型的均相活化体系

2.1.1 热活化

加热是PMS活化的有效手段之一。PMS分子中超氧键键能约为140~213.3 kJ/mol,高温能量输入(>50℃)过程可以有效提高反应活化能,诱导PMS分子中的超氧键断裂,产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ^[12,52]。但是由于水的比热容高达 $4.2 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$,每千克水需要吸收或释放4 200 J能量,才可上升或降低1℃。对于污水处理厂庞大的处理水量而言,升温过程的能耗成本高昂。尤其是对于开放式流动水体,升温过程需要的能耗更大。此外,热活化过程的外源热能输入,还可能对不嗜热的水生生物造成危害,威胁水生生态系统的平衡。综上所述,PMS的热活化工艺不适用于实际污水处理的大规模应用。

2.1.2 辐射活化

紫外线(UV)与伽马射线等高能辐射技术可实现PMS的高效激活,产生ROS降解水体有机污染物。同时,高能辐射技术本身可直接对部分有机污染物产生一定的降解效果。例如,亚硝胺对直接光解敏感,容易被UV光直接降解。然而,胺基对直接光解不敏感,使得UV对这类有机物的直接光降解过程受限^[53-54]。在不同的辐射技术中,UV是目前研究最为广泛的PMS活化技术之一。当UV与PMS结合时,通过生成的ROS,可提高其对废水中有机污染物降解的普适性,弥补直接光降解的不足。其中,UV最常用的波长为254 nm,主要通过两种途径实现PMS的活化。首先,高能紫外线的输入使O—O键断裂产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 与 $\cdot\text{OH}$,由二者一同参与污染物降解(式1);其次,UV照射会诱导 H_2O 分解,产生活性氢,可将PMS激活产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (式2,式3)^[12]。LIN等^[55]通

过图4的光反应器在254 nm和365 nm紫外线活化PDS来降解聚乙烯醇(PVA)。研究发现在5 min内,254 nm波长的紫外光活化过硫酸盐可以使PVA的降解率达到100%,但在365 nm下30 min只能达到93%的去除率。LIN和LIANG等^[56]进行了紫外线活化过硫酸盐氧化苯酚的可行性研究,结果表明在pH为3~11的范围内,通过UV/PS氧化过程处理30 min后,苯酚可以完全降解。

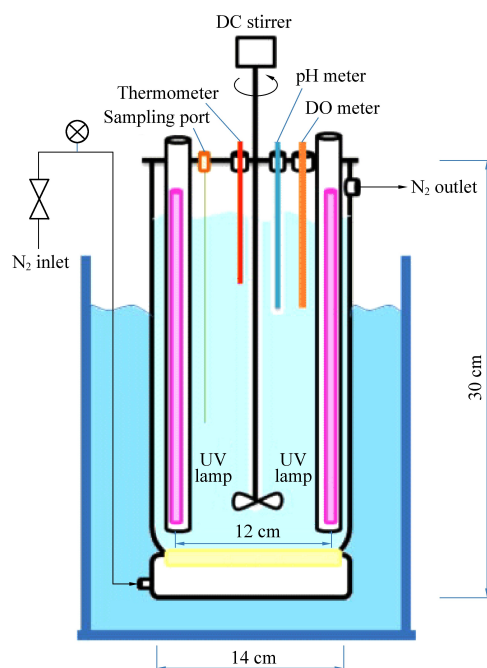
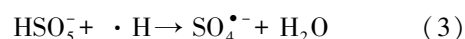
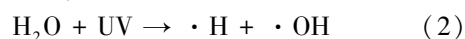
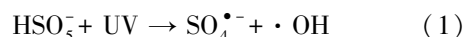


图4 UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 降解PVA的光反应器^[55]

Fig. 4 UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ photoreactor for degradation of PVA^[55]

2.1.3 超声活化

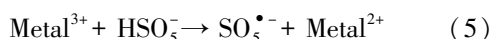
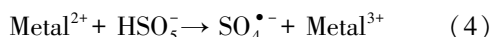
超声作为一种能量输入形式,对PMS的激活机制与UV激活PMS类似,同样具有两种激活途径,核心为超声波产生的空化气泡对PMS的激活作用。首先,空化气泡崩溃会引起局部高温,其原理与热活化法相同,依靠高温诱导超氧键断裂激活PMS;其次,空化气泡内的水蒸气在高温作用下分解为 $\cdot\text{OH}$ 和活性氢($\cdot\text{H}$),产生的 $\cdot\text{H}$ 可进一步活化PMS。通常超声活化体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产率比 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 高1个数量级。在超声形成的高温下, $\cdot\text{OH}$ 的复合受到抑制,因此羟基自由基的浓度可以达到mmol/L的水平。然而,在冷的溶液中由于 $\cdot\text{OH}$ 的复合作用增强,其浓度会显著降低^[57]。此外有研究表明,超声振幅对PMS的活化有着重

要影响。一般来说,超声振幅的增加会导致空化效应和局部温度的增加而促进 PMS 向 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 的转化,但是,当超声振幅增大到一定程度时,超声振幅的进一步增大会导致空化泡的充分溃灭和声屏的产生,这可能导致自由基的复合,反而降低有机物的去除性能^[58]。

以上能量输入型的均相活化方式虽然运行原理简单,运行方便,但在实际应用过程中均存在能耗高、设备成本高等局限性,经济效益与环境效益失衡,不具备大规模实际应用的潜力。

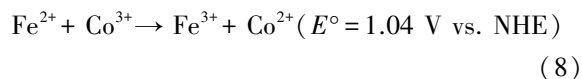
2.2 基于金属催化剂的非均相活化体系

基于成本与活化效率考虑,适用于 PMS 活化的金属类别主要为过渡金属元素,包括:钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、镍(Ni)、锌(Zn)等。目前研究表明,上述过渡金属元素形成的金属氧化物、氢氧化物以及硫化物,都可作为激活 PMS 的催化剂。其激活机制是依靠 PMS 与金属离子之间的氧化还原反应,以 PMS 为电子受/供体,金属离子($\text{Metal}^{2+}/\text{Metal}^{3+}$)作为对应的电子供/受体,产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_5^{\bullet-}$ (式 4,式 5)。生成的 $\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_5^{\bullet-}$ 再通过一系列自由基链式反应形成 $\cdot\text{OH}$ (式 6,式 7)。其中,Co 元素被公认为是活化 PMS 最有效的一种过渡金属元素,对应的 Co 基催化剂受到广泛研究,主要包括 Co 基氧化物(CoFe_2O_4 、 CoMn_2O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 等)与 Co 基氢氧化物($\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoFe-LDHs 、 CoCu-LDHs 、 CoAl-LDHs 等)^[59]。DENG 等^[60]以 KIT-6 为硬模板合成了具有介孔结构的四氧化三钴(Co_3O_4),用以活化 PMS 降解氯霉素($30\text{ }\mu\text{mol/L}$)。在中性条件下反应 1 h($\text{PMS}=1\text{ mmol/L}$),可将氯霉素完全降解去除。CHEN 等^[61]以水热-煅烧法制备了介孔结构的花状 Co_3O_4 ,在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 氧化体系中,喹诺酮类抗生素(诺氟沙星(NOR)、氧氟沙星(OFL))可被有效降解,同时仅产生 0.07% 的金属浸出率。以上说明,通过合理设计催化剂的制备过程,得到具有一定孔道结构的催化剂,可在提高金属活性位点暴露水平的同时实现污染物的高效富集。进而有利于 PMS 活化产生的 ROS 与污染物的快速接触反应,减少传质距离,提高污染物降解效率。



如图 5 所示,与单一金属催化剂相比,多元金

属催化剂得益于不同金属之间存在的协同氧化还原偶联作用以及较高的碱性中心密度,通常显示出更好的稳定性(金属离子浸出少)、多功能性(例如光活性、强磁性等)、高氧化还原活性和更好的催化活性。因此,越来越多的研究开始侧重于开发高效且稳定的多元金属氧化物和多元金属氢氧化物,用其激活 PMS 降解污染物。有研究表明磁性 CoFe_2O_4 中 Fe 的存在有利于催化剂表面羟基的富集,有利于 $\text{Co}(\text{II})-\text{OH}$ 络合物的形成,而 $\text{Co}(\text{II})-\text{OH}$ 络合物对非均相 PMS 的活化过程至关重要。此外, Fe^{2+} 与 Co^{3+} 之间的氧化还原反应(式 8),可促进金属离子间的变价循环,有利于形成催化活性更高的 Co^{2+} 。同时, Co-Fe 键的强相互作用可有效的抑制 Co 离子浸出^[62]。DENG 等^[63]制备的 CoFe_2O_4 -300 显示出优异的 PMS 催化活性,在 15 min 内完全降解双氯芬酸,并且在重复使用 5 个循环后仍能保持较高的催化活性。LIU 等^[64]将磁性 CoFe_2O_4 纳米颗粒用以激活 PMS 降解喹诺酮类抗生素药物莫西沙星(MOX),在 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 主导的氧化反应中,MOX 的降解率达到 99.8%。WANG 等^[65]比较了 CuCo_2O_4 尖晶石和 Co_3O_4 在活化 PMS 降解二苯甲酮 4(BP-4)的过程中 Co 离子的浸出水平。其中, CuCo_2O_4 的 Co 离子浸出浓度为 $20.1\text{ }\mu\text{g/L}$,远低于 Co_3O_4 ($192.0\text{ }\mu\text{g/L}$) 的浸出浓度。经过 6 次循环使用后, CuCo_2O_4 仍具有优异的催化活性,对 BP-4 的去除率可达到 98.0%。



金属活性位点作为 PMS 活化的主要反应中心,其有效暴露水平决定了 PMS 利用效率。在一定的催化剂用量下,二维层状材料通常能够暴露更多的金属活性位点^[59]。因此,层状双金属氢氧化物(LDHs),尤其是 Co 基 LDHs 得益于其特殊的二维层板结构,有利于活性位点(Co)的暴露,可将双金属催化剂的优势与其结构优势相结合,进一步提高 PMS 的利用效率^[66]。GUO 等^[67-69]通过共沉淀法结合真空过滤和相转化技术,制备了一系列铜钴层状双金属氢氧化物(CuCo-LDHs)及其复合物(CuCo-LDHs 复合膜, $\text{CuCo-LDHs} @$ 纤维催化膜)用以降解磺胺甲恶唑(SMX, 10 mg/L)与洛美沙星(LOM, 10 mg/L)。其中,具有纳米片结构的 CuCo-LDHs (0.04 g/L)表现出可观的 PMS (0.15 g/L) 活化能力,30 min 内降解 96.2% 的 LOM。对于复合催化剂 LDHs @PVDF 复合膜,在

合适的反应条件下,可同步实现 SMX 的有效去除(反应 60 min 去除效率达到 90%)和低金属离子浸出(Cu 离子浸出 0.03 mg/L, Co 离子浸出 0.04 mg/L)。此外,三元 LDHs(CuCoFe-LDHs、CoMgAl-LDHs 等)也通过活化 PMS 产生的 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 实现废水中有机污染物的高效降解^[70-71]。

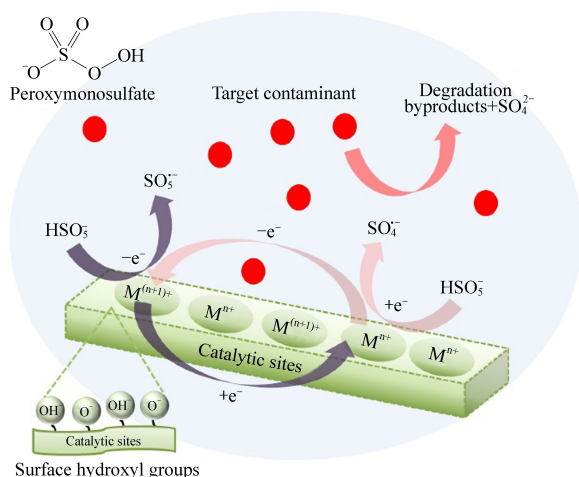


图 5 PMS 与不均相过渡金属催化剂的氧化还原反应^[63]

Fig. 5 The redox reaction involving PMS and heterogeneous transition metal catalyst^[63]

金属硫化物由于 S^{2-} 的存在可作为电子供体促进金属离子的变价循环,在激活 PMS 时也有其独特的优势。XU 等^[72]建立了一种基于硫化铁(FeS)的 PMS 活化体系,用于氯霉素(CAP)、甲砒霉素(TAP)、环丙沙星(CIP)以及诺氟沙星(NOR)抗生素的降解(浓度均为 30 $\mu\text{mol/L}$)。由于 S^{2-} 可作为电子供体促进 Fe(III)的连续还原和 Fe(II)的再生,进一步提高 PMS 的激活效率。在 FeS(0.6 g/L)/PMS(6 mM)系统中(初始 pH=7),CAP、TAP、CIP 以及 NOR 在 120 min 内的去除率分别达到 93.5%、98.5%、100% 和 100%。

2.3 基于非金属催化剂的非均相活化体系

考虑到金属离子浸出等弊端,研究人员开始针对非金属催化剂激活 PMS 进行研究。如图 6 所示,非金属 PMS 活化剂研究最为广泛的是碳基材料(包括:活性炭(AC)、生物炭(BC)、氧化还原石墨烯(rGO)、碳纳米管(CNTs)等)。有研究表明当氧化还原石墨烯(rGO)用作 PMS 活化剂时,其中的含氧官能团(包括富电子的亲核酮基和喹啉基)可作为有效的活性位点,将 PMS 激活产生 ROS 降解污染物(式 9,式 10)。然而,相较于 rGO 与 CNTs,多孔活性炭(AC)与生物炭(BC)更为廉价易得,具有较高的比表面积和丰富的 PMS 催化

活性部位,如醌、酮、羰基和羧基等,使得其在 PMS 活化体系中的应用前景更为广泛。可在高效吸附污染物的同时,激活 PMS 产生 ROS,进而直接在碳表面进行氧化降解反应,有效的减少污染物与 ROS 之间的传质距离,实现污染物的高效去除。一般来说,AC 激活 PMS 的机制是由离域的电子介导,如式 11 和式 12。然而,由于 AC 的强吸附能力,污染物降解过程形成中间副产物与积碳对其吸附性能的负面影响会更显著,并且羧基、羰基、醌、内酯和酚等催化活性位点易受到 PMS 和生成的 ROS 攻击氧化、失活。因此,AC 的循环稳定性通常较差,在使用后需要热处理或者化学活化的方式,使其恢复吸附及催化活性。

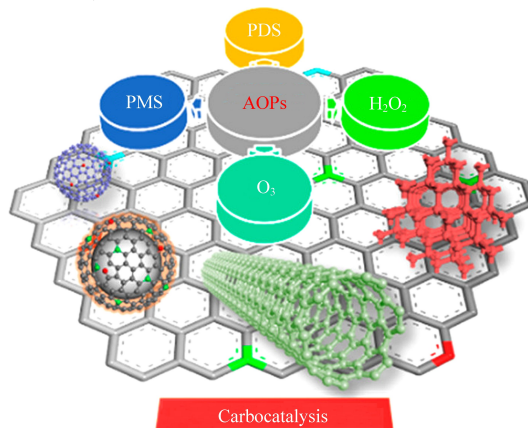
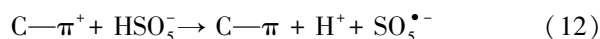
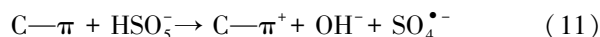
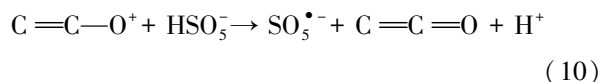
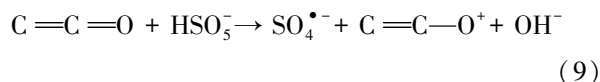


图 6 碳材料在高级氧化法中的应用^[75]

Fig. 6 Application of carbon materials in advanced oxidation process^[75]



杂原子掺杂(例如氮(N)、磷(P)、硫(S)、硼(B))可进一步增强碳基催化剂的催化活性。杂原子掺杂碳基催化剂具有以下优势:(i)增加缺陷边缘;(ii)通过共轭提高 π -电子迁移率;(iii)改变局部碳原子中的电子密度;(iv)引入新的催化活性位点和功能(如:选择性吸附位点);(v)增加表面亲水性,加速电子转移反应。有研究表明,N、S 共掺杂 rGO 在 PMS 活化体系中降解苯酚的表现反应速率常数为 $(0.043 \pm 0.002) \text{ min}^{-1}$,分别是氧化石墨烯(GO)、rGO、S 掺杂 rGO 和 N 掺杂 rGO 的 86.6、22.8、19.7 和 4.5 倍^[73]。N 掺杂单壁碳纳米管的 PMS/PS 催化活性是未掺杂单壁碳纳米管

的 2 倍,因为 N 掺杂可以诱导非自由基氧化,并且掺杂的 N 原子可作为电子桥,有助于 PMS 氧化吸附水生成 $\cdot\text{OH}$ 进行催化氧化^[74]。

2.4 基于金属-非金属复合催化剂的非均相活化体系

对于 PMS 活化体系而言,单独的应用金属催化剂或非金属催化剂都存在一定的弊端,主要包括:金属离子浸出导致的二次污染;金属催化剂制备过程的聚集导致金属活性位点利用率低;非金属催化剂的回收困难;非金属催化剂的催化活性较差和不稳定;催化活性位点易被氧化而失活等。如图 7 所示,为克服以上弊端,将金属/非金属催化剂进行合理的搭配形成的复合催化剂,成为一种可行的手段。其中,将金属催化剂负载于高比表面积、高稳定性的载体上,可有效抑制金属活性中心的聚集。同时,复合催化剂在一定程度上可延续载体的高比表面积特性,有利于后续 ROS 与污染物之间的传质反应。同时金属/非金属复合催化剂之间的强相互作用可进一步抑制反应过程中的金属离子浸出,保持复合催化剂的高活性与高稳定性。此外,当强磁性的金属氧化物与载体复合时,可提高复合催化剂的回收率,降低回收成本。

目前,钴基碳材料是活化 PMS 降解水中有机污染物最有效的金属/非金属复合催化剂之一。LI 等^[76]以邻苯酞菁与三聚氰胺为前驱体,制备了一种 N 配位的 Co 基碳质材料。其中,N 原子的强配位显著提高了 Co 的稳定性,减少了循环使用过程中的 Co 浸出(在 pH 为 4~9 范围内,Co 浸出量仅为 89.5~45.4 $\mu\text{g/L}$),并且前驱体中 Co 酞菁的存在有利于 Co 在碳基质中的均匀分布,提高其催

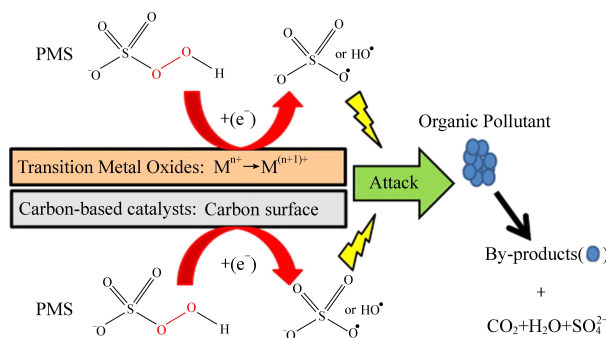


图 7 金属-非金属复合催化剂活化 PMS 的方案^[79]

Fig. 7 The scheme of metal-nonmetallic composite catalyst activation of PMS^[79]

化活性位点的利用率。其中 Co 修饰的 N 改性多孔炭活化 PMS 可在 15 min 实现苯甲酸的全部降解,远高于单独的 N 改性多孔炭的催化活性(<8%,反应 15 min)。TAN 等^[77]采用柠檬酸盐燃烧法制备的多孔磁性 CoFe_2O_4 /硅藻土催化剂(CFD)。由于 CFD 的高比表面积、表面羟基分布广泛、良好的晶体分散性和丰富的表面活性中心,使得 CFD 活化 PMS 对双酚 A (BPA) 的降解性能优于纯 CoFe_2O_4 ,并且 CFD 具有优异的磁性性能、较低金属溶出率和良好的循环稳定性。XU 等^[78]发现石墨基 CoFe_2O_4 比单纯的 CoFe_2O_4 具有更强的 PMS 活化能力,对增塑剂的去除效率更高。得益于石墨烯载体的高比表面积能够有效的吸附水中污染物,实现污染物的预富集,提高了后续降解过程中 ROS 与污染物之间的传质效率。

3 过硫酸盐高级氧化技术的降解机理

如图 8 所示,通常过硫酸盐活化过程中产生

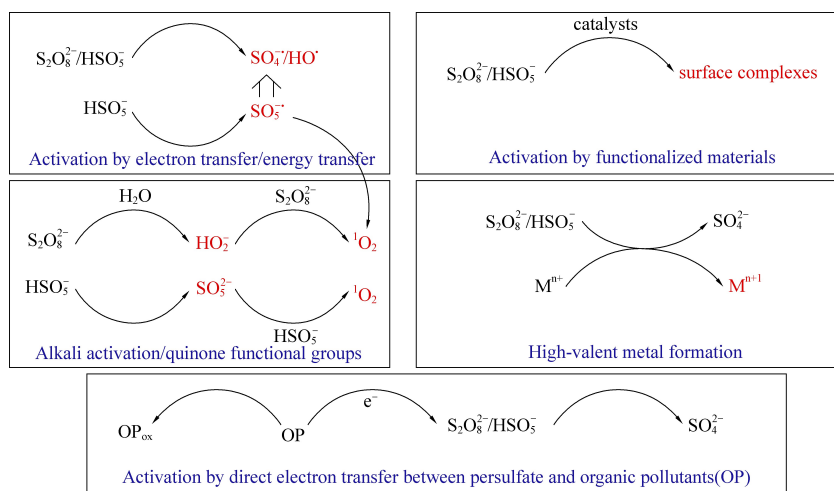


图 8 过硫酸盐可能的活化机制^[80]

Fig. 8 Possible activation mechanism of PMS/PDS^[80]

的反应活性物质随活化方法而变化。目前提出的过硫酸盐高级氧化技术降解抗生素的机理主要有两种。一是自由基机制,包括羟基自由基、硫酸根自由基和超氧自由基;二是非自由基机制,包括单线态氧、高价金属物种和介导电子转移机制。

3.1 自由基机制

3.1.1 羟基自由基

羟基自由基主要通过抽氢和羟基化降解有机污染物^[81],而硫酸根自由基主要通过电子转移机制降解有机污染物^[82]。例如,在羟基自由基驱动的过程中,脂肪族羧酸的第一步是氢的提取,这通常会导致碳中心自由基的形成,碳中心自由基可以进一步发生氧化反应。在硫酸根自由基驱动过程中,脂肪族羧酸首先发生电子抽离,通常会形成羧基,进而转化为烷基自由基和二氧化碳。同样,对于芳香族羧酸,羟基氧化过程通常发生羟基化,硫酸根羟基化过程通常发生脱羧^[83]。

3.1.2 硫酸根自由基

与羟基自由基相比,硫酸根自由基具有更高的选择性。例如,羟基自由基与腐殖酸的反应速率约为 $104 \text{ L} \cdot \text{mg} \cdot \text{C}^{-1}$,而硫酸根自由基与腐殖酸的反应速率约为 $103 \text{ L} \cdot \text{mg} \cdot \text{C}^{-1}$ ^[84]。此外,硫酸根自由基对芳香族化合物的取代基高度敏感^[85],但是取代基的类型会影响芳香族化合物的反应途径。例如,当取代基作为电子供体时,硫酸根自由基第一步氧化后生成的芳基阳离子可以重新排列发生侧链氧化^[86]。相比而言,当取代基可以作为电子受体时,卤芳基阳离子更容易脱卤。值得注意的是,虽然羟基自由基(2.6 V)和硫酸根自由基(2.6~3.1 V)具有相似的氧化还原电位,但有机化合物与羟基自由基($108 \sim 109 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)的反应速率通常高于与硫酸根自由基($106 \sim 107 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)的反应速率^[87]。

3.1.3 超氧自由基

超氧自由基可以通过最初的氢提取步骤诱导有机物的降解,这通常导致碳基自由基的形成。碳基自由基能与氧结合形成过氧中间体。随后,过氧中间体的分解可导致降解产物的形成^[88]。一些研究报道了超氧自由基是降解有机化合物如双酚 A 和染料的主要活性物质。此外,超氧自由基可以破坏碳原子和氯原子之间的键,从而形成脱氯产物^[89]。

3.2 非自由基机制

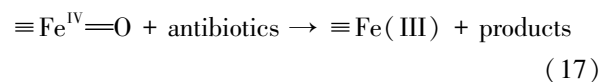
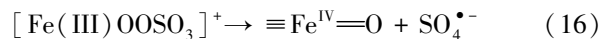
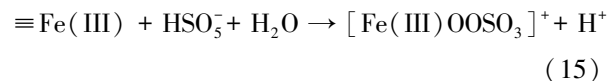
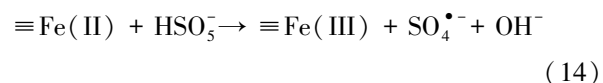
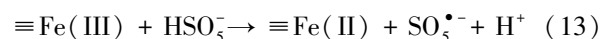
3.2.1 单线态氧

单线态氧是一种高度选择性的氧化物种,可

通过亲电攻击和电子抽离氧化不饱和有机化合物。研究表明单线态氧能与烯烃发生反应,且降解产物随烯烃结构的不同而不同。对于含有给电子基团的酚类化合物,单线态氧可以作为电子受体形成超氧自由基。同时,酚类化合物可产生相应的酚自由基,这些酚自由基可进一步与氧结合或重排生成类醌和开环产物^[90]。

3.2.2 高价金属物种

最近的研究表明,高价金属氧物种(如 Fe(IV) 和 Fe(V))可作为主要 ROS,可能在 M-N-C/PMS 体系中产生。LI 等^[91-92]开发了嵌入 N 掺杂碳的分散良好的 Fe 位点,以调节 PMS 激活对顽固污染物的降解。在催化氧化过程中,PMS 结合在 FeN_x 位点上,FeN_x 位点作为电子供体加速 Fe(III) 的还原生成 Fe(II) 和 SO₅^{•-}。同时,PMS 可以从 Fe(II) 中获得电子,产生 SO₄^{•-}。由此推断 FeN_x 中的 Fe(III) 与 PMS 中的末端 O 原子配位生成 Fe(III)O—OSO₃ 配合物,其中 O—O 单键的裂解生成 Fe^{IV}=O。当吸附在相邻 N 位的污染物分子被氧化时,Fe^{IV}=O 可以再次转化为 Fe(III)。因此,由 FeN_x 位点调控的高价金属物种为基础的非自由基过程可以将有机污染物分解为微小的分子(式 13~17)^[93]。与自由基相比,活性铁(RFeS)等高价金属氧物种的活性较弱,但选择性氧化能力较强,表现出它们在降解水中污染物方面的巨大潜力。然而,在广泛的 pH 范围内快速生成 RFeS 是一个巨大的挑战。



3.2.3 介导电子转移机制

氧化剂 PMS/PDS 首先可以在催化剂的活性位点上形成亚稳态复合物,然后污染物将电子通过复合体等“平台”传递给氧化剂而被氧化去除。DUAN 等^[94]报道了在 N 掺杂的碳纳米管/PMS 系统中形成表面受限的 ROS,它可以通过导电隧道的电子提取直接攻击污染物。在这些反应中,PMS 首先由石墨碳中的共轭 π 体系吸附以产生亚稳态复合物,从而通过电子转移直接攻击污染

物。此外,DUAN等^[95]制备了原子级的Fe分散在g-C₃N₄上,通过活化PMS降解邻苯基苯酚。经过一系列实验,单原子Fe-N-C/PMS体系表现出了一种不同于普通铁基催化剂的电子转移介导机制。特别是,PMS可以稳定地吸附在单原子Fe-N-C键上,而不是自发分解。孤立的铁位点锚定在g-C₃N₄上可以通过减少催化剂的带隙来增强电子转移,提高PMS的利用效率。DFT进一步揭示了具有N、O不饱和配位的高度分散的Fe可以作为PMS活化和吸附的反应位点。有趣的是,除了氧化剂的高利用率,介导电子转移机制也表现出优异的耐盐性。

4 结语与展望

基于过硫酸盐的高级氧化技术(SR-AOPs)是一种新兴的高级氧化手段,可以通过不同方法来活化过硫酸盐产生ROS高效降解水中抗生素。虽然目前可以使用许多方法来激活PMS/PDS,但实际应用还有很长的路要走。在未来研究中,仍需聚焦以下几个方面开展探索:(1)目前的研究工作多在实验室模拟废水中进行,虽然已取得较好的降解效果,但是对于复杂多变的实际废水,该体系的适用性还是有待研究。所以需进一步探究其对实际医药废水以及畜禽养殖废水中抗生素药物的降解效果。(2)实际水体中的抗生素药物污染浓度通常达到ng/L或μg/L级别。低浓度的抗生素药物不利于ROS与污染物之间的传质接触。因此,需对这类具有高危害性的痕量抗生素污染物进行预富集,更好发挥降解体系的优势。(3)尽管SR-AOPs较宽的pH适用范围是一个优势,但提高矿化率和降低毒性是去除污染物的关键指标。因此,为了达到适当的矿化率,低毒性的产物以及高的去除效率等指标,需要进行更多的优化研究。(4)SR-AOPs可能会形成有毒的中间产物,或者氧化剂和催化剂残留在反应溶液中,会对水体造成不利影响。可以进一步优化工艺中使用的化学氧化剂和催化剂的剂量,以免影响后续步骤。(5)自由基途径矿化能力强,而非自由基途径反应过程温和、抗干扰能力强及特异性高,对于催化剂设计,可能需要根据不同的水质,以更加合理地控制活化途径。(6)活化PS/PMS体系与其他处理技术(如辐射、臭氧和超声等)相结合,提升SR-AOPs的处理效能。(7)废水处理中所需的高浓度过硫酸盐氧化剂导致水体中有大量的硫酸根

离子生成,需要研究和关注。

参考文献(References):

- [1] CHRISTIAN G Daughton, THOMAS A Ternes. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? [J]. Environmental Health Perspectives, 1999, 107(6): 907-938.
- [2] HANS PETER H Arp. Emerging decontaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(8): 4259-4260.
- [3] JOHN Fawell, CHOON NAM Bee. Emerging contaminants and the implications for drinking water[J]. International Journal of Water Resources Development, 2012, 28(2): 247-263.
- [4] KUMMERER K, HENNINGER A. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent [J]. Clinical Microbiology and Infection, 2003, 9(12): 1203-1214.
- [5] STINE O Colin, JOHNSON Judith A, KEEFER NORRIS Ananda, et al. Widespread distribution of tetracycline resistance genes in a confined animal feeding facility[J]. International Journal of Antimicrobial Agents, 2007, 29(3): 348-352.
- [6] MARY E Torrence. Activities to address antimicrobial resistance in the united states[J]. Preventive Veterinary Medicine, 2001, 51(1): 37-49.
- [7] LI Xin, YANG Zhiyu, WU Guosheng, et al. Fabrication of ultrathin lily-like NiCo₂O₄ nanosheets via mooring NiCo bimetallic oxide on waste biomass-derived carbon for highly efficient removal of phenolic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 441: 136066.
- [8] 黄智辉, 纪志永, 陈希, 等. 过硫酸盐高级氧化降解水体中有机污染物研究进展 [J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2461-2470.
HUANG Zhihui, JI Zhiyong, CHEN Xi, et al. Research progress in the advanced oxidation of persulfate to degrade organic pollutants in water[J]. Progress in Chemical Engineering, 2019, 38(5): 2461-2470.
- [9] LI Xin, HU Kang, HUANG Yizhe, et al. Upcycling biomass waste into Fe single atom catalysts for pollutant control [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 69: 282-291.
- [10] WANG Anqi, CHEN Yuwen, ZHENG Zhikeng, et al. In situ N-doped carbon-coated mulberry-like cobalt manganese oxide boosting for visible light driving photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128497.
- [11] YANG Zhiyu, LI Xin, HUANG Yizhe, et al. Facile synthesis of cobalt-iron layered double hydroxides nanosheets for direct activation of peroxydisulfate (PMS) during degradation of fluoroquinolones antibiotics[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 310: 127584.
- [12] YAN Kai, LI Ruiqi, YANG Zhiyu, et al. Biomass waste derived porous carbon efficient for simultaneous removal of chlorotetracycline and hexavalent chromium[J]. iScience, 2021, 24(5): 102421.

- [13] LOFRANO Giusy, PEDRAZZANI Roberta, LIBRALATO Giovanni, et al. Advanced oxidation processes for antibiotics removal: A review[J]. *Current Organic Chemistry*, 2017, 21: 1054–1067.
- [14] WANG Anqi, CHEN Zuo, ZHENG Zhikeng, et al. Remarkably enhanced sulfate radical-based photo-Fenton-like degradation of levofloxacin using the reduced mesoporous MnO@ MnO_x microspheres [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122340.
- [15] GAGLIOTTI C, RICCHIZZI E, BUTTAZZI R, et al. Hospital statistics for antibiotics: Defined versus prescribed daily dose [J]. *Infection*, 2014, 42: 869–873.
- [16] KLEIN Eili Y, VAN BOECKEL Thomas P, MARTINEZ Elena M, et al. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(15): E3463–E3470.
- [17] ZHENG Dongsheng, YIN Guoyu, LIU Min, et al. A systematic review of antibiotics and antibiotic resistance genes in estuarine and coastal environments[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 777: 146009.
- [18] HUANG Yizhe, CHEN Yuwen, LI Xin, et al. One-step solvothermal construction of coral reef-like FeS₂/biochar to activate peroxymonosulfate for efficient organic pollutant removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308: 122976.
- [19] ZHANG Qianqian, YING Guangguo, PAN Changgui et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the River Basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 6772–6782.
- [20] LI Zhen, LI Miao, ZHANG Zhenya, et al. Antibiotics in aquatic environments of China: A review and meta-analysis [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 199: 110668.
- [21] LI Xin, LUO Wendan, ZHU Ke, et al. Electronic modulation of S and N co-implanted carbon as fenton-like photocatalysts for water remediation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 146016.
- [22] LIU Xiaohui, LU Shaoyong, GUO Wei, et al. Antibiotics in the aquatic environments: A review of lakes, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 1195–1208.
- [23] XU, Zhaoan, LI Tao, BI, Jun, et al. Spatiotemporal heterogeneity of antibiotic pollution and ecological risk assessment in Taihu Lake Basin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 12–20.
- [24] TANG Jun, SHI Taozhong, WU Xiangwei, et al. The occurrence and distribution of antibiotics in Lake Chaohu, China: Seasonal variation, potential source and riskassessment[J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 154–161.
- [25] LI Si, SHI Wanzi, LIU Wei, et al. A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas (2005–2016)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 906–917.
- [26] EBIMIEWEI Etebu1, IBEMOLOGI Arikekpar. Antibiotics: Classification and mechanisms of action with emphasis on molecular perspectives[J]. *International Journal of Applied Microbiology and Biotechnology Research*, 2016, 4: 90–101.
- [27] CHEN Yanxi, YANG Jingling, ZENG Lixi, et al. Recent progress on the removal of antibiotic pollutants using photocatalytic oxidation process [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, 52(8): 1401–1448.
- [28] KUEMMERER Klaus. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I[J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 417–434.
- [29] GODFREY S Bbosa, NORAH Mwebaza, JOHN Odda, et al. Antibiotics/antibacterial drug use, their marketing and promotion during the post-antibiotic golden age and their role in emergence of bacterial resistance[J]. *Health*, 2014, 6: 410–425.
- [30] FIROZ Khan. Antibiotics classification and visual target sites for bacterial inhibition[J]. *Advances in Pharmacology & Clinical Trials*, 2018, 3(3): 2474–9214.
- [31] DINH Quoc Tuc, MOREAU GUIGON Elodie, LABADIE Pierre, et al. Occurrence of antibiotics in rural catchments[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 483–490.
- [32] WU Minghong, QUE Chenjing, XU Gang, et al. Occurrence, fate and interrelation of selected antibiotics in sewage treatment plants and their receiving surface water[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 132: 132–139.
- [33] HU Jing, ZHOU Juan, ZHOU Shaoqi, et al. Occurrence and fate of antibiotics in a wastewater treatment plant and their biological effects on receiving waters in Guizhou [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 113: 483–490.
- [34] ZHANG Ruiling, KANG Yaru, ZHANG Ruijie, et al. Occurrence, source, and the fate of antibiotics in mariculture ponds near the Maowei Sea, South China: Storm caused the increase of antibiotics usage [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141882.
- [35] OBEROI Akashdeep Singh, JIA Yanyan, ZHANG Huiqun, et al. Insights into the fate and removal of antibiotics in engineered biological treatment systems: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53: 7234–7264.
- [36] PAN Min, CHU Lee Man. Transfer of antibiotics from wastewater or animal manure to soil and edible crops[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231(1): 829–836.
- [37] CONDE CID Manuel, NUNEZ DELGADO Avelino, FERNANDEZ SANJURJO Maria Jose, et al. Tetracycline and sulfonamide antibiotics in Soils: Presence, fate and environmental risks[J]. *Processes*, 2020, 8: 1479.
- [38] YOUNGQUIST Caitlin P, MITCHELL Shannon M, COGGER Graig G. Fate of antibiotics and antibiotic resistance during digestion and composting: A review[J]. *Journal of Environment Quality*, 2016, 45(2): 537–545.
- [39] PAN Min, CHU Lee Man. Fate of antibiotics in soil and their uptake by edible crops[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599–600: 500–512.
- [40] World Health Organization. Antimicrobial resistance: Global re-

- port on surveillance [R]. Geneva: World Health Organization, 2014.
- [41] ZHANG Qinqin, JIA Ai, WAN Yi, et al. Occurrences of three classes of antibiotics in a natural river basin: Association with antibiotic-resistant *Escherichia coli*[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(24): 14317-14325.
- [42] ARISTILDE Ludmilla, MELIS Anastasios, SPOSITO Garrison. Inhibition of photosynthesis by a fluoroquinolone antibiotic[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1444-1450.
- [43] HU Jianying, WANG Wanfeng, ZHU Zhou, et al. Quantitative structure-activity relationship model for prediction of genotoxic potential for quinolone antibacterials [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4806-4812.
- [44] ISIDORI Marina, LAVORGNA Margherita, NARDELLI Angela, et al. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms[J]. Science of the Total Environment, 2005, 346(1-3): 87-98.
- [45] WANG Huili, CHE Baoguang, DUAN Ailian, et al. Toxicity evaluation of β -diketone antibiotics on the development of embryo-larval zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Environmental Toxicology, 2014, 29(10): 1134-1146.
- [46] GUST Marion, FORTIER Marlène, GARRIC Jeanne, et al. Effects of short-term exposure to environmentally relevant concentrations of different pharmaceutical mixtures on the immune response of the pond snail *Lymnaea stagnalis*[J]. Science of the Total Environment, 2013, 445-446: 210-218.
- [47] DING Yaobin, WANG Xueru, FU Libin, et al. Nonradicals induced degradation of organic pollutants by peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS): Recent advances and perspective[J]. Science of the Total Environment, 2021, 765: 142794.
- [48] HUANG Wuyi, XIAO Sa, ZHONG Hua, et al. Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129297.
- [49] ZHAO Chenhui, SHAO Binbin, YAN Ming, et al. Activation of peroxymonosulfate by biochar - based catalysts and applications in the degradation of organic contaminants: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 128829.
- [50] XU Haodan, JIANG Ning, WANG Da, et al. Improving PMS oxidation of organic pollutants by single cobalt atom catalyst through hybrid radical and non-radical pathways[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 263: 118350.
- [51] MIAN Md Manik, LIU Guijian, FU Biao, et al. Facile synthesis of sludge-derived MnO_x -N-biochar as an efficient catalyst for peroxymonosulfate activation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 255: 117765.
- [52] 王晓晓, 王兆慧, 柳建设. 热活化过硫酸盐氧化降解水体中泛影酸钠的研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(5): 1519-1526.
- WANG Xiaoxiao, WANG Zhaohui, LIU Jianshe. Degradation of sodium diatrizoate by thermally activated persulfate oxidation process[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(5): 1519-1526.
- [53] 郭佑罗, 高乃云, 关小红, 等. 紫外激活过硫酸盐降解水中双氯芬酸钠[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(8): 65-70.
- GUO Youluo, GAO Naiyun, GUAN Xiaohong, et al. Degradation of diclofenac sodium in water by UV activated persulfate [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2017, 49(8): 65-70.
- [54] DEVI Parmila, DAS Umashankar, DALAI Ajay K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems[J]. Science of the Total Environment, 2016, 571: 643-657.
- [55] LIN Chiachang, WU Minshan. $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2014, 85: 209-215.
- [56] LIN Yating, LIANG Chenju, CHEN Jiunhua. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol [J]. Chemosphere, 2011, 82(8): 1168-1172.
- [57] NEPPOLIAN Bernaudshaw, DORONILA Augustine, ASHOK-KUMAR Muthupandian. Sonochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using potassium peroxydisulfate as an oxidizing agent[J]. Water Research, 2010, 44(12): 3687-3695.
- [58] 付冬彬, 陈盈盈, 王广生, 等. 超声联合热活化过硫酸盐处理垃圾渗滤液[J]. 水处理技术, 2019, 45(12): 125-128.
- FU Dongbin, CHEN Yingying, WANG Guangsheng, et al. Treatment of landfill leachate by ultrasonic and thermal activated persulfate [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(12): 125-128.
- [59] HOU Jifei, HE Xiudan, ZHANG Shengqi, et al. Recent advances in cobalt-activated sulfate radical-based advanced oxidation processes for water remediation: A review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 770: 145311.
- [60] DENG Jing, FENG Shanfang, ZHANG Kejia, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co_3O_4 for the degradation of chloramphenicol at neutral pH [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 505-515.
- [61] CHEN Liwei, CAI Tianming, SUN Wenjie, et al. Mesoporous bouquet-like Co_3O_4 nanostructure for the effective heterogeneous activation of peroxymonosulfate[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 80: 720-727.
- [62] YANG Qiujiang, CHOI Hyeok, AL ABED Souhail R, et al. Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts: Heterogeneous peroxy-monosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 88(3-4): 462-469.
- [63] OH Wen Da, DONG Zhili, LIM Teik Thy. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 169-201.
- [64] LIU Lili, MI Haosheng, ZHANG Meng, et al. Efficient moxi-

- floxacin degradation by CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles activated peroxymonosulfate: Kinetics, pathways and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127201.
- [65] WANG Yiping, JI Haodong, LIU Wen, et al. Novel CuCo_2O_4 composite spinel with a meso-macroporous nanosheet structure for sulfate radical formation and benzophenone-4 degradation: Interface reaction, degradation pathway, and DFT calculation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(18): 20522–20535.
- [66] GONG Cheng, CHENG Fei, YANG Qi, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered doubled hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhoadmine B [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 222–232.
- [67] GUO Ruonan, LI Yunhe, CHEN Ying, et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by CoCu LDH composite membrane activating peroxymonosulfate with decreased metal ion leaching [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 417: 127887.
- [68] GUO Ruonan, NENGZI Lichao, CHEN Ying, et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by CuCo LDH and LDH @ fibers composite membrane activating peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125676.
- [69] GUO Ruonan, ZHU Yiliang, CHENG Xiuwen, et al. Efficient degradation of lomefloxacin by Co-Cu-LDH activating peroxymonosulfate process: Optimization, dynamics, degradation pathway and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 122966.
- [70] LU Hongtao, SUI Minghao, YUAN Bojie, et al. Efficient degradation of nitrobenzene by Cu-Co-Fe-LDH catalyzed peroxymonosulfate to produce hydroxyl radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 140–149.
- [71] HONG Yichen, PENG Jiali, ZHAO Xiuge, et al. Efficient degradation of atrazine by CoMgAl layered double oxides catalyzed peroxymonosulfate: Optimization, degradation pathways and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 354–363.
- [72] XU Hengduo, SHENG Yanqing. New insights into the degradation of chloramphenicol and fluoroquinolone antibiotics by peroxymonosulfate activated with FeS : Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128823.
- [73] DUAN Xiaoguang, KANE O'Donnell, SUN Hongqi, et al. Sulfur and nitrogen Co-doped graphene for metal-free catalytic oxidation reactions [J]. *Small*, 2015, 11: 3036–3044.
- [74] DUAN Xiaoguang, AO Zhimin, SUN Hongqi, et al. Insights into N-doping in single-walled carbon nanotubes for enhanced activation of superoxides: A mechanistic study [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 15249–15252.
- [75] DUAN Xiaoguang, SUN Hongqi, WANG Shaobin. Metal-free carbocatalysis in advanced oxidation reactions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(3): 678–687.
- [76] LI Hongchao, QIAN Jieshu, PAN Bingcai. N-coordinated Co containing porous carbon as catalyst with improved dispersity and stability to activate peroxymonosulfate for degradation of organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126395.
- [77] TAN Ye, LI Chunquan, SUN Zhiming, et al. Natural diatomite mediated spherically monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles for efficient catalytic oxidation of bisphenol A through activating peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124386.
- [78] XU Lijie, CHU Wei, GAN Lu. Environmental application of graphene-based CoFe_2O_4 as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of a plasticizer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 435–443.
- [79] GHANBARI Farshid, MORADI Mahsa. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41–62.
- [80] WANG Jianlong, WANG Shizong. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126158.
- [81] SIRTORI Carla, AGÜERA Ana, CARRA Irene, et al. Identification and monitoring of thiabendazole transformation products in water during Fenton degradation by LC-QTOF-MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406: 5323–5337.
- [82] AHMED Moussa Mahdi, BARBATI Stéphane, DOUMENQ Pierre, et al. Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 440–447.
- [83] ZRINYI Nick, PHAM Anh Le Tuan. Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution [J]. *Water Research*, 2017, 120: 43–51.
- [84] LUTZE Holger V, BIRCHER Stephanie, RAPP Insa, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 1673–1680.
- [85] LUO Shuang, WEI Zongsu, DIONYSIOU Dionysios Demetriou, et al. Mechanistic insight into reactivity of sulfate radical with aromatic contaminants through single-electron transfer pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 1056–1065.
- [86] CAREGNATO Paula, GARA Pedro M David, BOSIO Gabriela N, et al. Theoretical and experimental investigation on the oxidation of gallic acid by sulfate radical anions [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112: 1188–1194.
- [87] BUXTON George V, GREENSTOCK Clive L, HELMAN W Phillips, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^\cdot$) in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17: 513–886.
- [88] ZHANG Ke, PARKER Kimerly M. Halogen radical oxidants in natural and engineered aquatic systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52: 9579–9594.
- [89] LI Yang, NIU Junfeng, YIN Lifeng, et al. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of pentachlorophenol based on

- superoxide radicals [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23: 1911–1918.
- [90] KEARNS David R. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen [J]. Chemical Reviews, 1971, 71: 395–427.
- [91] LI Hongchao, SHAN Chao, PAN Bingcai. Fe(III)-doped g-C₃N₄ mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds via high-valent iron-oxo species[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(4): 2197–2205.
- [92] LI Hongchao, SHAN Chao, LI Wei, et al. Peroxymonosulfate activation by iron(III)-tetraamidomacrocyclic ligand for degradation of organic pollutants via high-valent iron-oxo complex [J]. Water Research, 2018, 147: 233–241.
- [93] LI Yang, YANG Ting, QIU Shaohui, et al. Uniform N-coordinated single-atomic iron sites dispersed in porous carbon framework to activate PMS for efficient BPA degradation via high-valent iron-oxo species[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124382.
- [94] DUAN Xiaoguang, SUN Hongqi, WANG Yuxian, et al. N-doping-induced nonradical reaction on single-walled carbon nanotubes for catalytic phenol oxidation [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(2): 553–559.
- [95] DUAN Pijun, PAN Jingwen, DU Weiyan, et al. Activation of peroxymonosulfate via mediated electron transfer mechanism on single-atom Fe catalyst for effective organic pollutants removal [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 299: 120714.