

DOI: 10.19741/j.issn.1673-4831.2020.0798

杨浩, 杨璐, 祝欣, 等. 有机物质促进污染物化学氧化降解的研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(9): 1137-1146.

YANG Hao, YANG Lu, ZHU Xin, et al. Research Progress on Promoting the Chemical Oxidation Degradation of Pollutants by Organics[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2021, 37(9): 1137-1146.

有机物质促进污染物化学氧化降解的研究进展

杨浩^{1,2}, 杨璐¹, 祝欣¹, 黄剑波¹, 郭洋¹, 盛峰¹, 龙涛¹, 石佳奇¹ (1. 生态环境部南京环境科学研究所/国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 江苏南京 210042; 2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098)

摘要: 通过向体系中添加天然有机物以提高污染物化学氧化降解效率的技术近年得到广泛关注。研究表明, 有机物既可通过促进过渡金属还原、络合过渡金属等机制加速经典氧化反应进程, 也可直接活化氧化剂构建高级氧化体系。基于典型有机官能团对污染物化学氧化降解过程的促进作用, 金属-有机框架材料得以发展及应用。该文综述了促进氧化反应的常见有机物种类及作用机制, 以期对化学氧化技术进一步发展提供参考依据。

关键词: 有机物质; 化学氧化; 芬顿; 活化过硫酸盐; 金属-有机框架

中图分类号: X52; X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2021)09-1137-10

Research Progress on Promoting the Chemical Oxidation Degradation of Pollutants by Organics. YANG Hao^{1,2}, YANG Lu¹, ZHU Xin¹, HUANG Jian-bo¹, GUO Yang¹, SHENG Feng¹, LONG Tao¹, SHI Jia-qi¹ (1. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment/ Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing 210042, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The improvement of pollutant oxidation degradation efficiency by adding natural organic catalysts has attached widespread attention in recent years. Studies have shown that organic compounds can accelerate the process of classical oxidation reactions by promoting the reduction of transition metals or complexing transition metals, and can also activate oxidants directly to generate oxidative free radicals. Based on the promotion of typical organic functional groups on the chemical oxidative process, metal-organic framework has been developed and applied widely. This manuscript reviews common types of organic-promoted oxidation reactions and their mechanisms, so as to improve the chemical oxidation technology and put forward some plausible advice.

Key words: organics; chemical oxidation; Fenton; activated persulfate; metal-organic framework

化学氧化技术以处理效果好、应用费用低等特点, 逐渐成为水体和污染场地修复工程应用的主流技术之一。常用化学氧化剂包括双氧水(H_2O_2)、过硫酸盐(PDS)、臭氧和高锰酸钾等。传统化学氧化技术存在一些缺陷, 如氧化效率低, 过渡金属活化的高级氧化技术受 pH 限制大, 铁盐催化剂易导致污泥积累等^[1-3], 因此大量研究开始着力于探索提高化学氧化效率的技术手段。近年来, 越来越多的研究揭示向体系中引入有机物质可有效提高化学氧化效率, 拓宽氧化 pH 适用范围。此外, 污染物在化学氧化降解过程中易生成的醇、醛和酸类中间产物也会影响氧化效率。

综合来看, 有机物对化学氧化的促进效果主要通过有机物改变金属价态加速原有氧化反应, 活化 H_2O_2 /PDS 构建高级氧化体系, 将有机物负载于其

他基体上构成催化材料 3 种方式实现。该文对可有效提高污染物化学氧化降解效率的有机化合物种类及作用机制进行总结, 以期对化学氧化动力学研究及实际应用提供参考依据。

1 有机物加速氧化反应进程

1.1 对芬顿/类芬顿氧化的促进作用

已有研究表明, 有机物对芬顿/类芬顿体系氧化效率提高的作用机制主要包括促进过渡金属还原以及过渡离子络合以抑制其水解。

收稿日期: 2020-09-23

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1801100); 国家自然科学基金(21707041); 江苏省自然科学基金(BK20160101)

① 通信作者 E-mail: sjq@nies.org

1.1.1 还原性有机物的促进作用

HUANG 等^[4] 研究表明在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环中, Fe^{2+} 再生是氧化速率控制步骤。任何提高 Fe^{3+} 还原效率的方法都将加速羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的形成, 这也是影响芬顿/类芬顿氧化速率的关键^[5-6]。富有羧基、羟基、羰基和氨基等亲核基团的化合物由于具有较强的还原性, 可加速 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环, 从而加速自由基产生, 作用机制见图 1。如 SUBRAMANIAN 等^[7] 发现巯基乙酸可以在近中性 pH 条件下有效提高芬顿体系中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环效率, 加快有机物的降解效率。CHEN 等^[8] 研究表明羟胺可通过促进 Fe^{3+} 还原强化 $\cdot\text{OH}$ 产生, 至 pH 为 5.7 时该作用仍有效, 羟胺在体系中最终被氧化为 NO_3^- 和 N_2O 。

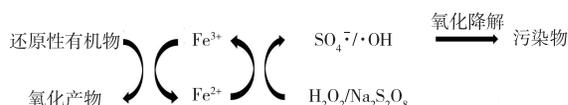


图 1 有机物促进高级氧化反应机制

Fig. 1 Mechanism of organic compounds promoting advanced oxidation

酚类和醌类化合物也被发现有加速芬顿氧化的效果。周伟等^[9] 研究了 4 种添加剂 (对苯二酚、对苯醌、羟胺和亚硫酸钠) 对芬顿体系氧化能力的影响, 通过观察氧化还原电位 (ORP) 的变化揭示 4 个氧化体系的差异。投加有机添加剂使 ORP 迅速降低, Fe^{3+} 被迅速还原, 促进了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 体系循环, 减少了铁泥的产生, 而无机添加剂则不能起到促进作用。酚类和醌类也是芳香化合物典型的中间氧化产物^[10]。JIANG 等^[11-12] 发现苯酚和硝基苯氧化中间产物对苯二酚和对苯醌能促进 Fe^{3+} -氢过氧配合物分解, 同时能促进 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化, 因此, 该类芳香化合物的降解有自催化效应。

有机物也可增强非均质氧化体系的氧化效果。SUN 等^[13] 发现抗坏血酸 (AA) 可显著提高磁铁矿 (Fe_3O_4) 表面的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环, 从而加速 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对甲草胺的氧化效率。在初始 pH 值为 7.3 条件下, 分别向 Fe_3O_4 催化的非均质芬顿氧化体系中加入 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二酚和 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 没食子酸后, 亚甲基蓝 (MB) 去除率由 63% 分别增加至 79% 和 90%。多酚的加入不仅能促进 Fe_3O_4 对 MB 的吸附, 提高 MB 在催化剂表面的局部浓度, 还能够增强 Fe_3O_4 对 H_2O_2 的催化分解能力, 提高 H_2O_2 利用效率, 促进 MB 的去除^[14]。

1.1.2 有机络合剂的促进作用

有机络合剂可有效防止过渡金属在非酸性环境下的沉淀, 形成的配位场往往也会影响 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原特性, 从而促进 (类) 芬顿体系氧化效果^[15-16]。常用有机络合剂包括腐殖质、羧酸类化合物和氨基酸类化合物等。

腐殖质广泛存在于天然水体、土壤和沉积物中^[17]。金属离子通过结合到羧基、酚基和含氮位点上与腐殖酸 (HA) 或富里酸 (FA) 形成螯合物^[18], 且 HAs 和 FAs 可有效还原 Fe^{3+} , 从而加速芬顿体系氧化进程^[19-20]。研究表明, 不同浓度腐殖酸在 pH 为 5~7 范围内常常对 (类) 芬顿反应具有较好促进效果^[21], 但 pH 较小时腐殖酸往往反而对 (类) 芬顿反应无明显影响, 甚至有一定抑制作用。如 LIPCZYNSKA-KOCHANY 等^[22] 研究表明向 pH 为 7 的芬顿体系中添加 $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐殖酸盐能大大提高污染物去除效率, 但当 pH 为 3.5 时, 添加腐殖酸盐反而对降解有所抑制。FA 也有类似表现^[23-24]。LINDESY 等^[23] 认为腐殖质在酸性 pH 条件下对污染物降解的抑制作用与底物疏水性有关。

分子摩尔比和 pH 是影响 Fe-羧酸类螯合剂催化效果的重要因素。一般 pH 为酸性至中性范围内时, Fe-羧酸类螯合剂催化效果较好。柠檬酸 (CA) 是常用的羧酸类芬顿反应络合剂。研究表明, 当 Fe 和 CA 分子摩尔比为 1:1 时, 呈 $[\text{Fe}(\text{Cit})]^\circ$ 、 $[\text{Fe}(\text{Cit})]^+$ 和 $[\text{Fe}(\text{Cit})(\text{OH})]^-$ 3 种主要存在形式^[25-26], 也有研究报道了 Fe 和 CA 分子摩尔比为 2:2 的复合物^[27] 和单核二柠檬酸^[28] 结构的形成。LEWIS 等^[29] 研究表明, CA 螯合改性的芬顿反应可在近中性 (pH 为 6~7) 条件下有效降低 Fe^{2+} 用量。此外, CA 和 Fe 分子摩尔比为 1:1~4:1 之间时, 提高分子摩尔比会降低 H_2O_2 分解效率。LI 等^[30] 研究指出, 即使当 pH>5 时, 有柠檬酸作为螯合剂的芬顿体系仍可高效降解 2,4,6-三氯苯酚; 但当 pH>8 时, 有大量铁沉淀生成。TROVÓ 等^[31] 研究表明, CA 可将光芬顿系统适用范围扩大到中性 pH 条件, 且降解速率强烈依赖于柠檬酸盐初始浓度。当 pH 为 5~8 时, 双氯芬酸 (DCF) 在光芬顿法中的降解效率随 pH 增大而降低。

除 CA 外, 近年来一些新型羧酸类天然有机络合剂也被发现既可促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环, 又可有效防止铁离子沉淀。如 QIN 等^[32] 发现当 pH<7 时, 向 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿体系添加原儿茶酸 (PCA) 可有效提高甲草胺降解速率, 但降解效率随着 pH 升高而降低; 当 pH \geq 7 时, PCA 不再提高甲草胺降解速率。

REN 等^[33] 研究表明, 迷迭香酸(RA) 在 pH 为 3~6 范围时可以大大增强 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 2,4-二氯酚的氧化效率, 但 pH 升高到 6.4 和 7.2 时, 促进效果逐渐减弱。通常, 目标污染物和有机络合剂均可以在芬顿体系中有有效矿化, 这类有机络合剂具有较好的环境友好性^[32-33]。

氨基羧酸因具有较强的络合能力, 即使在中性 pH 条件下也能防止铁沉淀, 也是一类常见的有机络合剂^[34]。乙二胺四乙酸(EDTA) 是最常用的一种氨基羧酸类络合剂。EDTA-2Na 与 Fe^{2+} 形成的 1:1 有机配体 $\text{Fe}^{2+}(\text{EDTA})$, 其除可延长 Fe^{2+} 参与芬顿反应的时间外, 还可活化体系中溶解氧, 自发产生 H_2O_2 ^[35]。颜湘华等^[36] 研究表明, 当 EDTA-2Na 与 Fe^{2+} 的分子摩尔比为 1:1 时, 对苯和 1,2-二氯苯的降解效果最好, 当 EDTA-2Na 浓度进一步增大, 超过络合需要时, 其自身会消耗 $\cdot\text{OH}$, 使降解率降低。而在 EDTA- Fe^{3+} - H_2O_2 体系中, 随 EDTA 与 Fe^{3+} 分子摩尔比(范围为 1:1~5:1) 提高, 孔雀石绿脱色效率逐渐上升, 该降解机制并不遵循简单的羟基自由基机制, 同时存在的中间价态铁(4 或 5 价) 起主要氧化作用^[37]。近年来, EDTA 也被发现能促进零价铁或铁氧化物等非均相氧化体系对 H_2O_2 的活化作用^[38-40]。但 EDTA 对重金属螯合能力强且生物可降解性差, 可能对环境造成不利影响^[41]。因此近年来寻找可生物降解的 EDTA 替代品逐渐受到研究者关注^[42-44], 如 N,N'-乙二胺二琥珀酸(EDDS), 可以 [S,S]、[S,R/R,S] 和 [R,R] 构型存在, 其中 [S,S] 构型可以被快速完全矿化, 其他 2 种构型可以部分被生物降解^[45]。ORAMA 等^[46] 提出 EDDS 作为 Fe^{3+} 螯合剂的合适 pH 范围为 3~9。当 $\text{pH} \leq 7$ 时, Fe^{3+} -EDDS 复合物主要以 Fe^{3+} -EDDS⁻ 形式存在; 当 $\text{pH} > 7$ 时, Fe^{3+} -EDDS 复合物主要以 $\text{Fe}(\text{OH})\text{EDDS}^{2-}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EDDS}^{3-}$ 形式存在。HUANG 等^[4] 发现, EDDS 驱动的芬顿反应中, 由于在中性或碱性条件下 $\cdot\text{HO}_2$ 或 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基的生成及多种形式复合铁的存在, 其氧化效率远高于酸性条件。EDDS 既可将铁保持为可溶形式, 还可促进超氧化物自由基的生成, 从而促进 Fe^{2+} 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成。氨三乙酸(NTA) 也是近年来研究较多的氨基羧酸类络合剂。SUN 等^[47] 发现在 pH 为 6 条件下 NTA 具有较好的 Fe^{3+} 络合能力, 是促进 H_2O_2 分解和 2,4-二氯苯氧乙酸降解最活跃的螯合物之一。 Fe^{3+} -NTA 体系反应性不受过量 NTA 的影响^[48], 且 NTA 分子中只有 1 个 N 原子, 在缺氧条件下可被微生物降解, 引发环境问题的风险较小^[49]。

此外, 一些其他含 N 类有机络合剂也被证明有较好的 Fe^{3+} 络合和促进 H_2O_2 分解的能力, 其氧化过程除产生羟基自由基外, 也常常伴随高价铁化合物的产生^[47,50]。

有机物对类芬顿体系的促进作用也与过渡金属种类有关。如马莹莹等^[51] 研究发现 pH 为 5.5 条件下, EDTA、NTA 和 CA 均能抑制铜催化的类芬顿反应中有机物降解, 而酒石酸(TA) 能促进有机物降解。其原因可能是 EDTA、NTA 和 CA 与 Cu^{2+} 的络合能力强, 稳定常数高, 阻止 Cu 离子有效位点与 H_2O_2 之间的相互反应。而 TA 自身具备较强的还原性, 可将以络合状态存在的 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , Cu^+ 与 H_2O_2 反应能增加 $\cdot\text{OH}$ 生成量, 促进有机污染物氧化降解。

1.2 对活化过硫酸盐氧化的促进作用

基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 的 PDS 高级氧化技术具有氧化能力强、应用范围广的特点, 且相对于芬顿氧化, 适用 pH 范围广, 反应条件温和, 近年来受到越来越多关注。目前, 常用的 PDS 活化技术主要包括热活化、过渡金属(Cu、Fe) 活化、碱活化和 H_2O_2 活化等^[52-56]。

能促进(类) 芬顿氧化反应的有机物往往也能通过还原 Fe^{3+} 或防止 Fe^{3+} 沉淀对 Fe^{2+} 活化 PDS 体系的氧化效果有促进作用^[57-58]。如 LEI 等^[59] 研究发现 AA 可在 pH 为 2.0~6.2 条件下促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系的氧化效果。邹景^[60] 比较了羟胺、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 NaHSO_3 、 NaNO_2 和 AA 等常见还原剂强化 $\text{Fe}^{2+}/$ 过一硫酸盐(PMS) 与 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系氧化降解苯甲酸的效能, 结果表明 pH 为 3 条件下这些还原剂均有一定促进效果, 其中羟胺的促进效果最优, 其次为 AA, 无机还原剂促进效果相对较弱。该研究提出羟胺具有较好强化效果的原因在于 $\text{pH} < 5.6$ 时羟胺主要以 NH_3OH^+ 形式存在, 其与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数远小于其他还原剂。顾雍等^[61] 研究了有机络合剂 TA 与还原剂盐酸羟胺分别投加到 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系中对双酚 A 降解过程影响的差异, 结果表明两者都加速了自由基生成效率, 拓宽了反应 pH 范围, 其差别在于盐酸羟胺只起到短期促进作用, 而 TA 可以长期促进氧化效果。 Fe^{2+} 活化 PDS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 TA 反应生成有机化合物自由基($\text{R}\cdot$), Fe^{3+} 与 $\text{R}\cdot$ 反应缓慢生成 Fe^{2+} , 构成了链式反应, 长期促进氧化反应。这与 MINISCI 等^[62] 和 LIANG 等^[63] 研究结果一致。

1.3 对其他氧化剂的促进作用

有机物对其他氧化剂氧化能力也有增强作用。HE 等^[64-65]研究发现 pH 为 4~8 条件下腐殖酸能促进高锰酸钾对苯酚的去除,而 pH 为 9~10 条件下腐殖酸会抑制高锰酸钾氧化苯酚。高锰酸钾是亲电试剂,氧化速率随目标污染物芳香环上电子云密度增加而增加^[66],腐殖酸中的芳香环结构与苯酚之间形成 $\pi-\pi$ 作用^[67],使得苯酚的电子云密度增加,从而促进高锰酸钾氧化能力。大分子腐殖酸具有较高的 C=C 含量,而 $\pi-\pi$ 作用与 C=C 含量呈很好的正相关性,因此大分子腐殖酸更加促进高锰酸钾的氧化能力。庞素艳等^[68]研究结果表明 EDTA 等络合剂通过络合配位作用使 KMnO_4 在氧化降解酚类化合物过程中生成的中间价态锰的存活时间延长,稳定性增强,从而强化了高锰酸钾的氧化作用。YANG 等^[69]研究结果表明,在弱酸性(pH 为 4.0~6.0)条件下,苯酚与双酚 A(BPA)的高锰酸盐去除效率具有协同效应,其中苯酚的去除效果随 BPA 初始浓度增加而增强,随 pH 提高而减弱。但在弱碱性(pH 为 7.5~8.5)条件下,两者对高锰酸盐的降解效果表现出竞争作用,即在 BPA 存在条件下苯酚的降解受到抑制,但苯酚存在时 BPA 的降解效率略有提高。该研究推测协同作用的原因是双酚 A 诱导了体系中氧化锰的生成,而竞争作用的原因可能是氧化体系中生成了反应性锰中间体 Mn^{5+} 或 Mn^{4+} 。

MA 等^[70]发现向锰催化的臭氧氧化体系中添加低浓度(如 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)腐殖质有助于提高阿特拉津降解率,但进一步提高腐殖质浓度时,阿特拉津降解受到抑制,其原因在于低浓度腐殖酸有助于激发体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成,而高浓度腐殖酸条件下自由基淬灭起主导作用。赵雷等^[71]研究结果表明,在单独臭氧氧化和蜂窝陶瓷催化臭氧氧化工艺去除水中硝基苯体系中分别添加有机物甲醛、甲醇、甲酸和邻苯二甲酸二丁酯,甲醛和邻苯二甲酸二丁酯对硝基苯降解主要起抑制作用,甲醇和甲酸在低浓度条件下促进硝基苯降解,高浓度条件下则抑制硝基苯降解。这是由于低浓度甲醇或甲酸可以促进 $\cdot\text{OH}$ 产生,从而促进有机物氧化去除;而高浓度甲醇或甲酸对 $\cdot\text{OH}$ 的捕获效应要大于其促进效能,竞争机制占明显优势。除上述原因外,在如蜂窝陶瓷催化臭氧氧化工艺的气、液和固三相体系中加入甲醇后,产生的非均相催化剂表面效应也可明显增强臭氧氧化体系抵抗甲醇负面影响的能力。ZHANG 等^[72]研究结果表明羟胺能够加速臭氧分解并提高 $\cdot\text{OH}$ 产率,羟胺与臭氧反应有以下 2 种方

式:一是质子化的羟胺与臭氧通过电子转移方式生成 O_3^- ;二是未质子化的羟胺与臭氧反应生成 O_2^- , O_2^- 再与臭氧反应生成 O_3^- ,之后由 O_3^- 生成 $\cdot\text{OH}$ 。

2 有机物活化 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PDS}$ 构建高级氧化体系

除能加速高级氧化体系中过渡金属循环,促进化学氧化反应外,有机物还可直接活化氧化剂产生自由基,构建高级氧化体系。

2.1 有机物活化 H_2O_2

已有研究表明有机物可直接活化 H_2O_2 产生具有氧化性的活性物质,如 $\cdot\text{OH}$ 、 O^{2-} 和 $^1\text{O}_2$,强化氧化能力。有机物活化作用一般与反应过程中生成的有机自由基有关(图 2)^[51,71]。

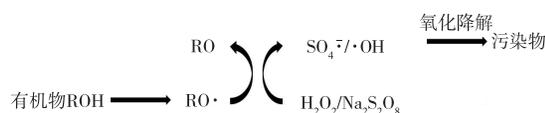
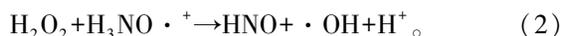
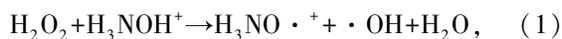


图 2 有机物活化 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PDS}$ 常见作用机制

Fig. 2 The mechanism of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{PDS}$ activation by organics

除被用作提高氧化效率的促进剂外,羟胺还可直接活化 H_2O_2 构成高级氧化体系。CHEN 等^[73]提出羟胺活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 可能分以下 2 步:第 1 步为羟胺离子活化 H_2O_2 ,产生 $\cdot\text{OH}$;第 2 步为 H_2O_2 与第 1 步生成的质子化氨基自由基反应,产生 $\cdot\text{OH}$;并提出羟胺与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 可能与羟胺中 $-\text{OH}$ 基团有关[式(1)~(2)]。



醌类结构也能够活化 H_2O_2 ,促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成。ZHU 等^[74]研究了卤代醌活化 H_2O_2 过程中 $\cdot\text{OH}$ 的产生机制,结果表明 $\cdot\text{OH}$ 为四氯-1,4-苯醌与 H_2O_2 通过与金属无关的机制产生: H_2O_2 对四氯-1,4-苯醌的亲核攻击,形成三氯氢过氧-1,4-苯醌($\text{TrCBQ}-\text{OOH}$) 中间体,中间体进一步裂解产生 $\cdot\text{OH}$ 。

2.2 有机物活化 PDS

随着 PDS 活化技术快速发展,有机物活化 PDS 新型活化技术得到广泛关注,已有研究表明含醌化合物、AA、羟胺、酚类、槲皮素和表面活性剂等有机物可以活化 PDS。

FANG 等^[75]研究发现,醌类化合物与腐殖酸均可有效活化 PDS 降解 2,4,4'-三氯联苯,其在对苯

醌/PDS 系统中降解率可达 88%,而在单一的 PDS 或对苯醌体系中降解率分别只有 20%和 9%。朱维晃等^[76]探究了不同种类蒽醌类溶解有机质对 PDS 降解染料罗丹明 B 的影响,由于蒽醌类溶解有机质含有氧化敏感型官能团结构,在 PDS 活化反应中不仅传递电子^[77],同时在活化过程中生成具有还原性的半醌自由基^[78],将 $S_2O_8^{2-}$ 还原为 $SO_4^{\cdot -}$ 与 SO_4^{2-} ,能显著增强 PDS 氧化能力。

在研究 AA 活化 PDS 时,HOU 等^[79]采用 AA/PDS 体系降解阿特拉津;对比单一的 PDS 氧化体系,加入 AA 后,体系中产生 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot OH$,阿特拉津降解速率增加 29 倍;CAO 等^[80]研究结果表明 AA/PDS 体系 pH 为 3.5~12.5 时,PDS 主要受 AA 活化作用,当 pH>12.5 时,PDS 主要受碱活化作用。

酚类对 PDS 的活化作用主要通过酚盐实现,当 pH 为 8.3 时,五氯苯酚通过还原 PDS 产生活性自

由基降解污染物^[81]。槲皮素(QCR)属于黄酮类多酚有机物,其结构缺乏电子离域作用,能够释放电子活化 PDS,继而产生 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot OH$ 。当 pH 为 13 时,对比单一的 PDS 体系,QCR/PDS 体系可以有效降解 1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷和二溴甲烷^[82]。

表面活性剂通常用于原位化学氧化工艺中污染物解吸和非水相液体溶解,已有研究结果表明^[83],阴离子、非离子和阳离子表面活性剂(多库酯钠、聚乙二醇 400 和 *N*-牛脂基丙二胺聚氧乙烯醚)均可有效活化 PDS。其中阳离子表面活性剂 *N*-牛脂基丙二胺聚氧乙烯醚表现出最强的活化效果,其在碱性条件下可生成 $\cdot OH$,在酸性和碱性条件下均可生成还原性或亲核基团(超氧自由基、氢过氧化物阴离子和烷基自由基等)。表 1 为典型有机物促进高级氧化反应效率及活化 H_2O_2 /PDS 的效果。

表 1 有机物促进污染物氧化降解的研究案例

Table 1 Chemical oxidation degradation of pollutants by organics

有机物类别	有机物名称	氧化剂(ρ)	反应 pH	目标污染物(ρ)	来源文献
多酚类化合物	对苯二酚	H_2O_2 (30 mmol · L ⁻¹)、 Fe^{2+} (1 mmol · L ⁻¹) 和对苯二酚 (5 mmol · L ⁻¹)	3	罗丹明 B (2 mmol · L ⁻¹)	[9]
	五氯酚	$Na_2S_2O_8$ (0.5 mol · L ⁻¹)、五氯酚 (1 mmol · L ⁻¹)	6.5~10.5	硝基苯 (1 mmol · L ⁻¹)	[81]
	AA	H_2O_2 (1 mmol · L ⁻¹)、AA (0.5 mmol · L ⁻¹) 和 Fe_3O_4 (1 g · L ⁻¹)	4	甲草胺 (20 mg · L ⁻¹)	[13]
腐殖质	腐殖酸	$Na_2S_2O_8$ (40 mmol · L ⁻¹) 和 AA (1.0 mmol · L ⁻¹)	7.2	五氯酚 (10 mg · L ⁻¹)	[80]
		H_2O_2 (130 mmol · L ⁻¹)、 Fe^{2+} (30 μ mol · L ⁻¹) 和 HA (50~100 mg · L ⁻¹)	5~7	苯 (25 μ mol · L ⁻¹)	[15]
羧酸类化合物	CA	H_2O_2 (50 mmol · L ⁻¹)、 Fe^{2+} (10 mmol · L ⁻¹) 和 CA (10 mmol · L ⁻¹)	5~7	2,4,6-三氯酚 (1.5 mmol · L ⁻¹)	[30]
		H_2O_2 (12 mmol · L ⁻¹)、 Fe^{2+} (1.5 mmol · L ⁻¹) 和 CA (1.5 mmol · L ⁻¹)	7	三氯乙烯 (1.1 mmol · L ⁻¹)	[84]
	没食子酸	H_2O_2 (160 mmol · L ⁻¹) 和 Fe_3O_4 (1 g · L ⁻¹)	7.3	亚甲基蓝 (MB) (0.1 mmol · L ⁻¹)	[14]
	原儿茶酸	H_2O_2 (8 mmol · L ⁻¹) 和 Fe^{3+} (0.1 mmol · L ⁻¹)	3.6	甲草胺 (0.11 mmol · L ⁻¹)	[32]
氨基酸类化合物	EDTA	H_2O_2 (3.0 mmol · g ⁻¹)、 $FeSO_4$ (0.3 mmol · g ⁻¹) 和 EDTA-2Na (0.3 mmol · g ⁻¹)	—	苯 (10.1 mg · kg ⁻¹) 和 1,2-二氯苯 (514 mg · kg ⁻¹)	[41]
		H_2O_2 (20 mmol · L ⁻¹)、 Fe^{3+} (500 μ mol · L ⁻¹) 和 EDTA (500 μ mol · L ⁻¹)	7.0	孔雀石绿 (10 μ mol · L ⁻¹)	[37]
	EDDS	H_2O_2 (5 mol · L ⁻¹) 和 Fe^{3+} -EDDS (1 mol · L ⁻¹)	6.2	双酚 A (20 μ mol · L ⁻¹)	[4]
	NTA	H_2O_2 (100 mmol · L ⁻¹)、 Fe_3O_4 (1.0 g · L ⁻¹) 和 NTA (0.5 mmol · L ⁻¹)	7	卡巴西平 (63.5 μ mol · L ⁻¹)	[42]
其他	羟胺	H_2O_2 (0.4 mmol · L ⁻¹)、 Fe^{2+} (10.0 μ mol · L ⁻¹) 和 NH_2OH (0.4 mmol · L ⁻¹)	2.0~5.7	苯甲酸 (40.0 μ mol · L ⁻¹)	[8]
	对苯醌	过硫酸盐 (5 mmol · L ⁻¹)	7.4	PCB28 (0.5 mg · L ⁻¹)	[75]

3 金属-有机框架材料的催化作用

近些年,金属-有机框架(MOFs)材料受到国内

外学者广泛关注^[84-86],MOFs 是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内空隙的材料^[87],可作为高级氧化体系催化剂。

MOFs 结合了有机物和无机物的优良特性,其效能超出了简单混合的结果^[88]。由于构筑 MOFs 材料的金属离子种类多样性及有机配体的选择多样性,因而 MOFs 材料具有很多优势和特点:如高比表面积,可以引入—NH₂、—OH 和—COOH 等官能团至 MOFs 材料孔表面,可通过金属离子与有机官能团的协同作用进行性能调控,可进行后合成修饰使其具有特殊性能^[89]。

3.1 铁基 MOFs 催化材料

铁基 MOFs 材料是由铁离子或铁簇与有机配体组装而成的多孔材料^[89],可通过金属掺杂、有机配体修饰等方式促进 MOFs 中 Fe³⁺/Fe²⁺ 转换速率,提高非均相催化 H₂O₂ 降解污染物效率。至今已经发现大量使用不同类型有机配体的铁基 MOFs,其中联吡啶因能抑制自由基氧化且与 Fe²⁺ 离子有强亲和力,成为合成铁基 MOFs 材料最广泛的有机配体^[90-91]。

国内外报道了 MIL-53(Fe)、MIL-88B-Fe 和 MIL-100(Fe) 等铁基 MOFs^[92-94] 作为类芬顿催化剂降解污染物。GAO 等^[93] 以 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸为配体制备出含 Fe²⁺ 的 MOFs 材料,实验结果表明在中性 pH 条件下,Fe²⁺-MOFs 催化 H₂O₂ 产生的 ·OH 最多,提高了芬顿反应效率。LÜ 等^[94] 研究 Fe²⁺@MIL-100(Fe) 类芬顿催化剂降解亚甲基蓝的效果,实验结果表明,相比 MIL-100(Fe) 和 Fe₂O₃, Fe²⁺@MIL-100(Fe) 表现出最高的芬顿催化能力, Fe²⁺@MIL-100(Fe) 中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 离子对 ·OH 的产生具有协同作用,从而促进氧化效能。

3.2 铜基和钴基 MOFs 催化材料

Cu 的还原性类似于 Fe^[95],因此铜基 MOFs 材料也能够催化 H₂O₂ 产生 ·OH。LYU 等^[96] 采用水热法合成了掺杂 Cu 的介孔二氧化硅微球(Cu-MSM),采用 Cu-MSMs 催化的芬顿工艺对苯妥英钠(PHT)和苯海拉明(DP)降解表现出优异性能,其反应机制为 H₂O₂ 在 Cu-MSMs 中被骨架 Cu⁺ 转化为 ·OH,同时 Cu⁺ 同步被氧化为 Cu²⁺;产生的 ·OH 可引发 PHT 和 DP 分解;生成的酚类中间体可以吸附在 Cu-MSMs 表面上,与骨架 Cu²⁺ 络合并形成铜配合物,该配合物可以与 H₂O₂ 相互作用并促进 Cu²⁺ 还原,加速 Cu⁺/Cu²⁺ 循环,更高效地产生 ·OH,促进有机污染物降解。

钴离子是一种常见异相芬顿氧化剂,可用来催化 H₂O₂、PDS 和过氧单硫酸盐等氧化剂^[89]。RACLES 等^[97] 在室温条件下分别以含 Cu、Co 材料

合成了 2 种 MOFs 材料,投加到 H₂O₂ 中降解偶氮染料刚果红(CR),结果表明在反应 30 min 后钴基 MOFs 材料对 CR 的降解效率达 90%,大于铜基 MOFs 材料,这表明钴基 MOFs 材料催化能力在一定程度上大于铜基 MOFs 材料。

3.3 多核 MOFs 催化材料

近年来,掺杂多种金属的 MOFs 材料受到人们广泛关注^[98]。LI 等^[99] 研究合成了 Fe-Co 普鲁士蓝类配合物作为光芬顿催化剂,在 pH 为 3.0~8.5 条件下该材料对罗丹明 B 具有极高降解效率。在整个光芬顿反应过程中,H₂O₂ 分子替换了与 Fe 配位的水分子,生成的 Fe²⁺-过氧化物络合物能够生成 ·OH,同时,催化剂中 Fe³⁺ 被 H₂O₂ 还原,生成的 HOO· 与 ·OH 反应生成¹O₂,直接参与罗丹明 B 降解。梁贺等^[100] 研究结果表明在 pH 为 5 条件下,反应 20 min 时 MIL-101(Fe, Cu)/H₂O₂ 体系对 20 mg·L⁻¹ 亚甲基蓝的去除率为 100%,较单独的 MIL-101(Fe)/H₂O₂ 和 H₂O₂ 分别提高 43.1% 和 88.9%。这是由于 Cu²⁺ 的掺杂引入了新的活性位点,Cu²⁺/Cu⁺ 可与 Fe³⁺/Fe²⁺ 循环协同产生更多 ·OH 以提高类芬顿降解效果。

4 结论与展望

含有羧基、酮基、羟基和氨基等亲核性官能团的有机物可通过促进过渡金属还原、络合过渡金属,抑制其水解,有效加速芬顿、类芬顿和活化 PDS 体系中自由基的产生,拓宽体系 pH 适用范围;也可通过改变锰的价态提高高锰酸盐氧化效率。此外,部分醌、酚和羧酸类有机物可直接活化 H₂O₂/PDS 产生自由基以构建高级氧化体系。基于有机化合物促进化学氧化反应的结构特性,MOFs 材料被用来提高传统芬顿体系氧化效果。但目前,除 CA、EDTA 等传统络合剂常在实际水体中用于增强氧化效果外,新型有机物及 MOFs 材料的实际应用案例较少,评估这些有机物的环境风险及降低其应用成本问题值得进一步关注;此外,有机物在促进化学氧化效率的同时能否同步强化微生物降解作用也值得进一步探索。

参考文献:

- [1] MATZEK L W, CARTER K E. Activated Persulfate for Organic Chemical Degradation: A Review [J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178-188.
- [2] 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 Zhi-hui, JI Zhi-yong, CHEN Xi, *et al.* Degradation of Organic Pollutants in Water by Persulfate Advanced Oxidation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38 (5): 2461–2470.]
- [3] ANIPSITAKIS P, DIONYSIOU D D. Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (13): 3705–3712.
- [4] HUANG W, BRIGANTE M, WU F, *et al.* Assessment of the Fe(III)–EDDS Complex in Fenton-like Processes: From the Radical Formation to the Degradation of Bisphenol A [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (4): 1952–1959.
- [5] 冯勇, 吴德礼, 马鲁铭. 铁氧化物催化类 Fenton 反应 [J]. *化学进展*, 2013, 25 (7): 1219–1228. [FENG Yong, WU De-li, MA Lu-ming. Iron Oxide Catalyzed Fenton-like Reaction [J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25 (7): 1219–1228.]
- [6] 陈胜兵, 何少华, 娄金生, 等. Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用 [J]. *环境科学与技术*, 2004, 27 (3): 105–107, 120. [CHEN Sheng-bing, HE Shao-hua, LOU Jin-sheng, *et al.* Oxidation Mechanism and Application of Fenton Reagent [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 27 (3): 105–107, 120.]
- [7] SUBRAMANIAN G, MADRAS G. Remarkable Enhancement of Fenton Degradation at a Wide pH Range Promoted by Thioglycolic Acid [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2017, 53 (6): 1136–1139.
- [8] CHEN L W, MA J, LI X C, *et al.* Strong Enhancement on Fenton Oxidation by Addition of Hydroxylamine to Accelerate the Ferric and Ferrous Iron Cycles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (9): 3925–3930.
- [9] 周伟, 赵海谦, 高慧慧, 等. 添加剂改性 Fenton 体系中 Fe²⁺ 再生过程及机制的对比 [J]. *化工学报*, 2016, 67 (10): 4413–4421. [ZHOU Wei, ZHAO Hai-qian, GAO Ji-hui, *et al.* Comparison of Regeneration Mechanism of Fe²⁺ in Modified Fenton System [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67 (10): 4413–4421.]
- [10] CHEN R Z, PIGNATELLO J J. Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31 (8): 2399–2406.
- [11] JIANG C C, PANG S Y, OUYANG F, *et al.* A New Insight into Fenton and Fenton-like Processes for Water Treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174 (1/2/3): 813–817.
- [12] JIANG C C, GAO Z, QU H L, *et al.* A New Insight into Fenton and Fenton-like Processes for Water Treatment: Part II. Influence of Organic Compounds on Fe(III)/Fe(II) Interconversion and the Course of Reactions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250/251: 76–81.
- [13] SUN H W, XIE G H, HE D, *et al.* Ascorbic Acid Promoted Magnetite Fenton Degradation of Alachlor: Mechanistic Insights and Kinetic Modeling [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267: 118383.
- [14] 华亚妮, 肖娟, 章琴琴, 等. 多酚物质催化 Fe₃O₄/Fenton 降解 MB 的研究 [J]. *安全与环境学报*, 2018, 18 (3): 1075–1081. [HUA Ya-ni, XIAO Juan, ZHANG Qin-qin, *et al.* On the Methylene Blue Degradation with Fe₃O₄/Fenton Enhanced with the Polyphenol Organics [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18 (3): 1075–1081.]
- [15] GEORGI A, SCHIERZ A, TROMMLER U, *et al.* Humic Acid Modified Fenton Reagent for Enhancement of the Working pH Range [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 72 (1/2): 26–36.
- [16] ZHANG Y, ZHOU M H. A Critical Review of the Application of Chelating Agents to Enable Fenton and Fenton-like Reactions at High pH Values [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 436–450.
- [17] 蔡茜茜, 袁勇, 胡佩, 等. 腐殖质电化学特性及其介导的胞外电子传递研究进展 [J]. *应用与环境生物学报*, 2015, 21 (6): 996–1002. [CAI Xi-xi, YUAN Yong, HU Pei, *et al.* Progress in Study of Humic Substances: Electrochemical Redox Characterization Progress in Study of Humic Substances: Electrochemical Redox Characterization and Extracellular Respiration [J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2015, 21 (6): 996–1002.]
- [18] DAVIES G, FATAFTAH A, CHERKASSKIY A, *et al.* Tight Metal Binding by Humic Acids and Its Role in Biomineralization [J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1997 (21): 4047–4060.
- [19] LI Z M, SHEA P J, COMFORT S D. Fenton Oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene in Contaminated Soil Slurries [J]. *Environmental Engineering Science*, 1997, 14 (1): 55–66.
- [20] KHANT R, LANGFORD C H, SKIPPEN G B. Complexation and Reduction as Factors in the Link between Metal Ion Concentrations and Organic Matter in the Indian River [J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 7 (3/4): 261–266.
- [21] FAN C, TSUI L, LIAO M C. Parathion Degradation and Its Intermediate Formation by Fenton Process in Neutral Environment [J]. *Chemosphere*, 2011, 82 (2): 229–236.
- [22] LIPCZYNSKA-KOCHANY E, KOCHANY J. Effect of Humic Substances on the Fenton Treatment of Wastewater at Acidic and Neutral pH [J]. *Chemosphere*, 2008, 73 (5): 745–750.
- [23] LINDSEY M E, TARR M A. Inhibition of Hydroxyl Radical Reaction with Aromatics by Dissolved Natural Organic Matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34 (3): 444–449.
- [24] VOELKERB M, SULZBERGER B. Effects of Fulvic Acid on Fe(II) Oxidation by Hydrogen Peroxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30 (4): 1106–1114.
- [25] WARNER R C, WEBER I. The Cupric and Ferric Citrate Complexes I [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, 75 (20).
- [26] FIELD T B, MCCOURT J L, MCBRYDE W A E. Composition and Stability of Iron and Copper Citrate Complexes in Aqueous Solution [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1974, 52 (17): 3119–3124.
- [27] TIMBERLAKE C F. Iron-malate and Iron-citrate Complexes [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1964: 5078–5085.
- [28] KÖNIGSBERGER L C, KÖNIGSBERGER E, MAY P M, *et al.* Complexation of Iron(III) and Iron(II) by Citrate. Implications for Iron Speciation in Blood Plasma [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2000, 78 (3): 175–184.
- [29] LEWIS S, LYNCH A, BACHAS L, *et al.* Chelate-modified Fenton Reaction for the Degradation of Trichloroethylene in Aqueous and Two-phase Systems [J]. *Environmental Engineering Science*, 2009,

- 26(4):849-859.
- [30] LI Y C, BACHAS L G, BHATTACHARYYA D. Kinetics Studies of Trichlorophenol Destruction by Chelate-based Fenton Reaction[J]. *Environmental Engineering Science*, 2005, 22(6):756-771.
- [31] TROVÓ A G, NOGUEIRA R F P. Diclofenac Abatement Using Modified Solar Photo-Fenton Process with Ammonium Iron(III) Citrate[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2011, 22(6):1033-1039.
- [32] QIN Y X, SONG F H, AI Z H, *et al.* Protocatechuic Acid Promoted Alachlor Degradation in Fe(III)/H₂O₂ Fenton System[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13):7948-7956.
- [33] REN H J, JIN X, LI C G, *et al.* Rosmarinic Acid Enhanced Fe(III)-mediated Fenton Oxidation Removal of Organic Pollutants at near Neutral pH[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 736:139528.
- [34] HU Y, LI Y L, HE J Y, *et al.* EDTA-Fe(III) Fenton-like Oxidation for the Degradation of Malachite Green [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 226:256-263.
- [35] SEIBIG S, VAN ELDIK R. Kinetics of [Fe II (Edta)] Oxidation by Molecular Oxygen Revisited. New Evidence for a Multistep Mechanism[J]. *Inorganic Chemistry*, 1997, 36(18):4115-4120.
- [36] 颜湘华, 刘星海, 王兴润, 等. 改性芬顿试剂修复农药污染土壤的工艺条件优化[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2):288-292. [YAN Xiang-hua, LIU Xing-hai, WANG Xing-run, *et al.* Condition Optimization of Pesticide Contaminated Soils Remediation by Modified Fenton Reagent[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(2):288-292.]
- [37] 李春娟, 马军, 余敏, 等. EDTA 催化 Fe³⁺/H₂O₂ 降解水中孔雀石绿[J]. *环境科学*, 2008, 29(5):1255-1260. [LI Chun-juan, MA Jun, YU Min, *et al.* Degradation of Malachite Green in Aqueous Solution by Fe³⁺/H₂O₂ Catalyzed with EDTA[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5):1255-1260.]
- [38] DING F, CHEN H, ZHANG S D, *et al.* Effect of Chelating Agents on Reactive Green 19 Decolorization through Fe⁰-activated Persulfate Oxidation Process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 200:325-334.
- [39] 王明琼. EDTA 原位修饰 Fe₃O₄ MNPs 表面及其活化 H₂O₂ 氧化降解典型有机污染物的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012. [WANG Ming-qiong. In Situ Surface Modification of Nano-Fe₃O₄ with EDTA and Its Use in H₂O₂ Activation for Removing Organic Pollutants[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.]
- [40] PAN Y W, BU Z Y, SANG C X, *et al.* EDTA Enhanced Pre-magnetized Fe⁰/H₂O₂ Process for Removing Sulfamethazine at Neutral pH [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250:117281.
- [41] ENGLEHARDT J D, MEEROFF D E, ECHEGOYEN L, *et al.* Oxidation of Aqueous EDTA and Associated Organics and Coprecipitation of Inorganics by Ambient Iron-mediated Aeration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1):270-276.
- [42] SUN S P, ZENG X, LI C, *et al.* Enhanced Heterogeneous and Homogeneous Fenton-like Degradation of Carbamazepine by Nano-Fe₃O₄/H₂O₂ with Nitrioltriactic Acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244:44-49.
- [43] YE Z H, BRILLAS E, CENTELLAS F, *et al.* Expanding the Application of Photoelectro-fenton Treatment to Urban Wastewater Using the Fe(III)-EDDS Complex [J]. *Water Research*, 2020, 169:115219.
- [44] MIRALLES-CUEVAS S, OLLER I, RUÍZ-DELGADO A, *et al.* EDDS as Complexing Agent for Enhancing Solar Advanced Oxidation Processes in Natural Water: Effect of Iron Species and Different Oxidants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 372:129-136.
- [45] SCHOWANEK D, FEJTELT C J, PERKINS C M, *et al.* Biodegradation of [S,S],[R,R] and Mixed Stereoisomers of Ethylene Diamine Disuccinic Acid (EDDS), a Transition Metal Chelator[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(11):2375-2391.
- [46] ORAMA M, HYVÖNEN H, SAARINEN H, *et al.* Complexation of [S,S] and Mixed Stereoisomers of N,N'-Ethylenediaminedisuccinic Acid (EDDS) with Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) Ions in Aqueous Solution[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002(24):4644-4648.
- [47] SUN Y F, PIGNATELLO J J. Chemical Treatment of Pesticide Wastes. Evaluation of Iron(III) Chelates for Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circumneutral pH[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1992, 40(2):322-327.
- [48] BATES W, BILLUPS C, SALTMAN P. The Kinetics and Mechanism of Iron(III) Exchange between Chelates and Transferrin: I. The Complexes of Citrate and Nitrioltriactic Acid[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1967, 242(12):2810-2815.
- [49] WHITE E, KNOWLES C J. Degradation of Copper-NTA by *Mesorhizobium* sp. NCIMB 13524[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, 52(3):143-150.
- [50] CANALS M, GONZALEZ-OLMOS R, COSTAS M, *et al.* Robust Iron Coordination Complexes with N-based Neutral Ligands as Efficient Fenton-like Catalysts at Neutral pH [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(17):9918-9927.
- [51] 马莹莹, 吴跃辉, 李锦卫, 等. 镀铜废水中 Cu²⁺-H₂O₂ 体系氧化降解硝基苯[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9):4775-4782. [MA Ying-ying, WU Yue-hui, LI Jin-wei, *et al.* Oxidative Degradation of Nitrobenzene Catalyzed by Cu²⁺-H₂O₂ System in Copper Rinse Water[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(9):4775-4782.]
- [52] 侯思颖, 邓一荣, 陆海建, 等. 铁活化过硫酸盐原位修复有机污染土壤研究进展[J]. *环境工程*, 2020:1-10. [HOU Si-ying, DENG Yi-rong, LU Hai-jian, *et al.* Research Progress on Iron Activated Persulfate in Situ Remediation of Organic Contaminated Soil[J]. *Environmental Engineering*, 2020:1-10.]
- [53] 高焕方, 龙飞, 曹园城, 等. 新型过硫酸盐活化技术降解有机污染物的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12):5659-5664. [GAO Huan-fang, LONG Fei, CAO Yuan-cheng, *et al.* Advances in Degradation of Organic Pollutants by Novel Persulfate Activated Technology[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(12):5659-5664.]
- [54] QI Y M, WEI J Y, QU R J, *et al.* Mixed Oxidation of Aqueous Non-ylphenol and Triclosan by Thermally Activated Persulfate: Reaction

- Kinetics and Formation of Co-oligomerization Products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126396.
- [55] LIU J, OU C, HAN W, *et al.* Selective Removal of Nitroaromatic Compounds from Wastewater in an Integrated Zero Valent Iron (ZVI) Reduction and ZVI/H₂O₂ Oxidation Process [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71): 57444-57452.
- [56] FURMANO S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of Base Activation of Persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [57] LIN Y C, CHANG F T. Optimizing Operating Parameters of a Honeycomb Zeolite Rotor Concentrator for Processing TFT-LCD Volatile Organic Compounds with Competitive Adsorption Characteristics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 517-526.
- [58] TEELA L, CUTLER L M, WATTS R J. Effect of Sorption on Contaminant Oxidation in Activated Persulfate Systems [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2009, 44(11): 1098-1103.
- [59] LEI Y, ZHANG H, WANG J W, *et al.* Rapid and Continuous Oxidation of Organic Contaminants with Ascorbic Acid and a Modified Ferric/Persulfate System [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 73-79.
- [60] 邹景. 羟胺对 Fe²⁺/过硫酸盐体系的强化效能与机理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [61] 顾雍, 孙贤波, 刘勇弟. 盐酸羟胺和酒石酸强化 Fe²⁺/Na₂S₂O₈ 体系降解双酚 A [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10): 2732-2740. [GU Yong, SUN Xian-bo, LIU Yong-di. Enhancement on Bisphenol A (BPA) Degradation in Fe²⁺/Na₂S₂O₈ System with Hydroxylamine and Tartaric Acid [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(10): 2732-2740.]
- [62] MINISCI F, CITTERIO A, GIORDANO C. Electron-transfer Processes: Peroxydisulfate, a Useful and Versatile Reagent in Organic Chemistry [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1983, 16(1): 27-32.
- [63] LIANG C J, LIANG C P, CHEN C C. pH Dependence of Persulfate Activation by EDTA/Fe(III) for Degradation of Trichloroethylene [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, 106(3/4): 173-182.
- [64] HE D, GUAN X H, MA J, *et al.* Influence of Different Nominal Molecular Weight Fractions of Humic Acids on Phenol Oxidation by Permanganate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8332-8337.
- [65] HE D, GUAN X H, MA J, *et al.* Influence of Humic Acids of Different Origins on Oxidation of Phenol and Chlorophenols by Permanganate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1/2/3): 681-688.
- [66] YANY E, SCHWARTZ F W. Oxidative Degradation and Kinetics of Chlorinated Ethylenes by Potassium Permanganate [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, 37(3/4): 343-365.
- [67] ŠMEJKALOVÁ D, SPACCINI R, FONTAINE B, *et al.* Binding of Phenol and Differently Halogenated Phenols to Dissolved Humic Matter as Measured by NMR Spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(14): 5377-5382.
- [68] 庞素艳, 江进, 马军, 等. 络合剂强化 KMnO₄ 氧化降解酚类化合物的研究 [J]. *中国给水排水*, 2010, 26(17): 85-88. [PANG Suyan, JIANG Jin, MA Jun, *et al.* Ligand-enhanced Oxidation of Phenolic Compounds by Permanganate [J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(17): 85-88.]
- [69] YANG J J, ZHAO J, MA J, *et al.* Simultaneous Oxidation of Phenol and Bisphenol A by Permanganate: Synergetic or Competitive Effect [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 116: 271-276.
- [70] MA J, GRAHAMN J D. Degradation of Atrazine by Manganese-catalysed Ozonation: Influence of Humic Substances [J]. *Water Research*, 1999, 33(3): 785-793.
- [71] 赵雷, 马军, 刘正乾, 等. 常见有机物对催化臭氧化降解水中硝基苯的影响 [J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1233-1238. [ZHAO Lei, MA Jun, LIU Zheng-qian, *et al.* Effect of Organic Compounds on the Degradation of Nitrobenzene in Aqueous Solution by Catalytic Ozonation [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5): 1233-1238.]
- [72] ZHANG J, ZHANG Y L, SHI Y N, *et al.* Acceleration of Ozone Decomposition and ·OH Generation by Hydroxylamine [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2016, 38(2): 150-155.
- [73] CHEN L W, LI X C, ZHANG J, *et al.* Production of Hydroxyl Radical via the Activation of Hydrogen Peroxide by Hydroxylamine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10373-10379.
- [74] ZHU B Z, KALYANARAMAN B, JIANG G B. Molecular Mechanism for Metal-independent Production of Hydroxyl Radicals by Hydrogen Peroxide and Halogenated Quinones [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(45): 17575-17578.
- [75] FANG G D, GAO J, DIONYSIOU D D, *et al.* Activation of Persulfate by Quinones: Free Radical Reactions and Implication for the Degradation of PCBs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4605-4611.
- [76] 朱维晃, 杨瑞, 王宏伟. 蒽醌活化过硫酸盐降解罗丹明 B [J]. *环境化学*, 2015, 34(10): 1948-1954. [ZHU Wei-huang, YANG Rui, WANG Hong-wei. Degradation of Rhodamine B by Quinone-activated Persulfate Process [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(10): 1948-1954.]
- [77] KANG S H, CHOI W. Oxidative Degradation of Organic Compounds Using Zero-valent Iron in the Presence of Natural Organic Matter Serving as an Electron Shuttle [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3): 878-883.
- [78] LENG Y Q, GUO W L, SHI X, *et al.* Polyhydroquinone-coated Fe₃O₄ Nanocatalyst for Degradation of Rhodamine B Based on Sulfate Radicals [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(38): 13607-13612.
- [79] HOU X J, ZHAN G M, HUANG X P, *et al.* Persulfate Activation Induced by Ascorbic Acid for Efficient Organic Pollutants Oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122355.
- [80] CAO M H, HOU Y Z, ZHANG E, *et al.* Ascorbic Acid Induced Activation of Persulfate for Pentachlorophenol Degradation [J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 200-205.

- [81] AHMAD M, TEELA L, WATTS R J. Mechanism of Persulfate Activation by Phenols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5864–5871.
- [82] LIN Y T, CHIU Y T, CIOU C, *et al.* Natural Organic Activator Quercetin for Persulfate Oxidative Degradation of Halogenated Hydrocarbons [J]. *Environmental Science; Water Research & Technology*, 2019, 5(6): 1064–1071.
- [83] ELLOY F C, TEEL A L, WATTS R J. Activation of Persulfate by Surfactants under Acidic and Basic Conditions [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2014, 34(4): 51–59.
- [84] CHANG Z, YANG D H, XU J, *et al.* Flexible Metal-organic Frameworks; Recent Advances and Potential Applications [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(36): 5432–5441.
- [85] DECOSTEJ B, PETERSON G W. Metal-organic Frameworks for Air Purification of Toxic Chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(11): 5695–5727.
- [86] ZHU L N, MENG L J, SHI J Q, *et al.* Metal-organic Frameworks/Carbon-based Materials for Environmental Remediation; A State-of-the-art Mini-review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 232: 964–977.
- [87] CHENG M, LAI C, LIU Y, *et al.* Metal-organic Frameworks for Highly Efficient Heterogeneous Fenton-like Catalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 368: 80–92.
- [88] TOYAO T, SAITO M, DOHSHI S, *et al.* Development of a Ru Complex-incorporated MOF Photocatalyst for Hydrogen Production under Visible-light Irradiation [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2014, 50(51): 6779–6781.
- [89] 张子昱, 胡德皓, 孙亮, 等. 金属骨架材料 (MOFs) 在异相芬顿反应中催化去除有机污染物的应用进展 [J]. *应用化工*, 2020, 49(3): 724–728. [ZHANG Zi-yu, HU De-hao, SUN Liang, *et al.* Applicability Study on the Degradation of Organic Pollutants via the Heterogeneous Fenton Advanced Oxidation Process Using Metal-organic Frameworks [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(3): 724–728.]
- [90] CHENG M M, MA W H, CHEN C C, *et al.* Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Catalyzed by Layered Iron (II) Bipyridine Complex-clay Hybrid under Visible Irradiation [J]. *Applied Catalysis B; Environmental*, 2006, 65(3/4): 217–226.
- [91] HAN Z B, GUO J, LI W. Fe(bpy)₃ 2+ Supported on Amidoximated PAN Fiber as Effective Catalyst for the Photodegradation of Organic Dye under Visible Light Irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 36–44.
- [92] AI L H, ZHANG C H, LI L L, *et al.* Iron Terephthalate Metal-organic Framework: Revealing the Effective Activation of Hydrogen Peroxide for the Degradation of Organic Dye under Visible Light Irradiation [J]. *Applied Catalysis B; Environmental*, 2014, 148/149: 191–200.
- [93] GAO C, CHEN S, QUAN X, *et al.* Enhanced Fenton-like Catalysis by Iron-based Metal Organic Frameworks for Degradation of Organic Pollutants [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 356: 125–132.
- [94] LÜ H, ZHAO H Y, CAO T C, *et al.* Efficient Degradation of High Concentration Azo-dye Wastewater by Heterogeneous Fenton Process with Iron-based Metal-organic Framework [J]. *Journal of Molecular Catalysis A; Chemical*, 2015, 400: 81–89.
- [95] CHOI K, LEE W. Enhanced Degradation of Trichloroethylene in Nano-scale Zero-valent Iron Fenton System with Cu (II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211/212: 146–153.
- [96] LYU L, ZHANG L L, HU C. Enhanced Fenton-like Degradation of Pharmaceuticals over Framework Copper Species in Copper-doped Mesoporous Silica Microspheres [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 274: 298–306.
- [97] RACLES C, ZALTAROV M F, IACOB M, *et al.* Siloxane-based Metal-organic Frameworks with Remarkable Catalytic Activity in Mild Environmental Photodegradation of Azo Dyes [J]. *Applied Catalysis B; Environmental*, 2017, 205: 78–92.
- [98] PARIYAR A, YAGHOOBNEJAD ASL H, CHOUDHURY A. Tetragonal Versus Hexagonal; Structure-dependent Catalytic Activity of Co/Zn Bimetallic Metal-organic Frameworks [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(18): 9250–9257.
- [99] LI X N, LIU J Y, RYKOV A I, *et al.* Excellent Photo-fenton Catalysts of Fe-Co Prussian Blue Analogues and Their Reaction Mechanism Study [J]. *Applied Catalysis B; Environmental*, 2015, 179: 196–205.
- [100] 梁贺, 刘锐平, 安晓强, 等. 铁铜双金属有机骨架 MIL-101 (Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能 [J]. *环境科学*, 2020, 41(10): 4607–4614. [LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, *et al.* Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101 (Fe, Cu) toward H₂O₂ for Degradation of Dyes [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(10): 4607–4614.]

作者简介: 杨浩(1996—), 男, 江苏如皋人, 主要研究方向为化学氧化技术。E-mail: yhhhu588@163.com

(责任编辑: 王昌群)