

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021060602

陈丹莉, 栾天罡, 罗丽娟. 高铁酸盐对生活污水中药品和个人护理品 (PPCPs) 的降解研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(10): 3365-3377.
CHEN Danli, LUAN Tiangang, LUO Lijuan. Degradation of PPCPs in domestic sewage by ferrate[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(10): 3365-3377.

高铁酸盐对生活污水中药品和个人护理品 (PPCPs) 的降解研究进展*

陈丹莉¹ 栾天罡^{1,2} 罗丽娟^{1**}

(1. 广东省流域水环境治理与水生态修复重点实验室, 广东工业大学环境生态工程研究院, 广州, 510006; 2. 有害生物控制与资源利用国家重点实验室, 中山大学生命科学学院, 广州, 510275)

摘 要 药品和个人护理品 (PPCPs) 类新兴污染物在水环境中被频繁检出, 其种类繁多, 许多组分具有较强的生物活性. 虽然 PPCPs 在环境中大多以痕量浓度存在, 但因其生物累积性和潜在的生态风险性, 近年来受到高度关注. 文中阐述了高铁酸盐对污水环境中 PPCPs 的降解, 并介绍了高铁酸盐与其他技术联用降解 PPCPs 的研究进展及高铁酸盐的发展前景, 为其实际应用于污水中 PPCPs 的降解去除提供思路.

关键词 药品和个人护理品, 新兴污染物, 高级氧化, 高铁酸盐.

Degradation of PPCPs in domestic sewage by ferrate

CHEN Danli¹ LUAN Tiangang^{1,2} LUO Lijuan^{1**}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Water Quality Improvement and Ecological Restoration for Watersheds, Institute of Environmental and Ecological Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China; 2. State Key Laboratory of Biocontrol, School of Life Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, 510275, China)

Abstract Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) as a kind of emerging of pollutants are frequently detected in water environment. They are varied and many components have strong biological activity. Although PPCPs mostly exist in trace concentrations in the environment, but due to its biological accumulation and potential ecological risk, they have been highlighted in recent years. The degradation of PPCPs with ferrate in water environment was described in this study, and the combination of ferrate and other technical in the degradation of PPCPs and the development prospects of ferrate was also introduced. It provides an idea for its practical application in the degradation of PPCPs in sewage.

Keywords pharmaceuticals and personal care products, emerging pollutant, advanced oxidation, ferrate.

2021 年 6 月 6 日收稿(Received: June 6, 2021).

* 广东省重点领域研发计划项目 (2020B1111350003), 科技部重点领域创新团队项目 (SQ2019RA4E000052), 广东引进创新创业团队项目 (2019ZT08L213) 和广东省重点实验室项目 (2019B121203011) 资助.

Supported by Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province (2020B1111350003), Key Area Innovation Team of Ministry of Science and Technology (SQ2019RA4E000052), Program for Guangdong Introducing Innovative and Entrepreneurial Teams (2019ZT08L213) and Guangdong Provincial Key Laboratory Project (2019B121203011).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: +86-20-84500684, E-mail: luolij3@gdut.edu.cn

药物和个人护理品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)是一类新兴污染物,包括各种药物如抗生素、 β -受体阻滞剂、抗癫痫药等以及护肤品、化妆品、发胶和染发剂等日常护理品^[1]. PPCPs 具有生产消费量大、种类繁多、污染范围广且在水环境中具有持久性等特点. 近年来,中国已经成为世界上制药原料药最大的生产国和出口国,其消费量也远远高于其他国家^[2-3]. 药物已知化合物种类超过 3000 多种,原料药品全世界年产量突破 20 万 t,个人护理品已知化合物种类也达到上千种,全世界年产量超过 10 万 t^[4-5]. 随着世界各国对水资源安全性关注的增加,PPCPs 作为新兴污染物逐渐受到关注. PPCPs 在各国水环境中的浓度如表 1 所示. 由表 1 可知,虽然不同国家或地区因用药习惯、气候和环境等因素导致药物的种类存在差异,但水体中 PPCPs 的存在浓度大多在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水平. 已有的研究表明,PPCPs 在污水处理厂、饮用水及自然水体中均有检出,而且其在水中的含量,受到化合物自身的性质、环境条件及污水处理技术等因素的影响^[6].

表 1 PPCPs 在不同国家和地区的分布及浓度

Table 1 Distribution and concentration of PPCPs in different countries and regions				
PPCPs类别或名称	主要分布地区	受纳水体	浓度/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})^*$	文献
PPCPs	Main distribution region	Receiving water	Concentration*	Reference
氯贝酸	德国美因河畔	河流和溪流	66—550	[7]
吉非罗齐	西班牙塔霍河	河流	296—966	[8]
双氯芬酸	瑞士格莱芬湖/阿巴赫河	河流/湖泊	11—310	[9]
环丙沙星	法国Arc河	河流	n.d.—9660	[10]
壬基酚	日本冲绳和石垣岛	河流	n.d.—170	[11]
卡马西平卡马西平	法国Arc河	河流	330—6720	[10]
	西班牙Llobregat河	河流	80—3090	[12]
	葡萄牙利马河	河流	40—723	[13]
布洛芬布洛芬	葡萄牙杜罗河	河流	n.d.—232	[13]
	中国渤海湾	海洋	n.d.—5100	[14]
氧氟沙星	中国渤海湾	海洋	n.d.—270	[14]
土霉素	中国珠江流域	河流	9.47—1080	[15]
磺胺二甲嘧啶	印度Tamiraparani河	河流	88.9—147	[16]
对羟基苯甲酸乙酯	美国Cibolo Creek河	溪流	104—431	[17]

*n.d.: 未检出

1 环境中 PPCPs 的来源及危害(Sources and toxicity of PPCPs in the environment)

1.1 环境中 PPCPs 的来源

PPCPs 进入环境的主要途径有: (1)人类和动物通过尿液、粪便排泄,(2)畜禽、水产养殖废水排放,(3)医疗废水和制药工业废水排放,(4)药品或个人护理品废弃物的堆放而渗透进入地下水、管网等^[18]. 人体或动物对药物的摄入无法完全吸收利用, 据估计, 大约 75% 的抗生素不会被动物吸收^[19], 未被吸收利用的部分会随着尿液和粪便排泄进入污水处理系统, 而外用的个人护理品则通过日常的清洗、游泳等途径排放. 通过对饲养场粪便的定量生物测定显示, 大约有 75% 的金霉素被排出体外, 且金霉素等抗生素的存在会改变动物的消化过程, 影响微生物群落的稳定性及其生长代谢, 导致粪便的可生物降解性降低^[20], 增加了环境污染的可能性. 除此之外, 药物进入人体后经过肝脏、肾、肠道等吸收代谢后, 即使停药 21 d, 仍能在其尿液中检测出该药物及其代谢产物^[21]. 因此,人畜排泄是环境中 PPCPs 的主要来源之一.

畜禽、水产养殖废水排放也是 PPCPs 的一个重要来源. 在动物或水产品的养殖过程中, 极大地增加了 PPCPs 的消耗. 为预防水产品受到疾病侵害, 土霉素、诺氟沙星等抗生素被大量使用^[22]. 为了减少农作物中的病虫害影响, 人们广泛使用 2,4-滴丙酸(除草剂)、百菌清(杀菌剂)、拟除虫菊酯(杀虫剂)等 PPCPs^[23]. 为了提高畜牧业的经济效益, 动物饲料中被添加抗生素类药物, 2001 年中国农业部允许在

饲料中长期添加使用的药物添加剂有 33 种^[24], 其中允许低剂量在动物饲料中长期添加的有氨丙啉, 氨基苯砷酸等^[25]. 这些 PPCPs 通过雨水或动物排泄途径进入环境, 给环境带来危害.

有研究表明, 传统活性污泥处理技术无法完全去除 PPCPs^[26-27]. Castiglioni 等^[28] 对意大利不同地区的 6 个污水处理厂中 26 种药物的去除率进行评估, 发现污水处理厂的总去除率大多低于 40%, 而对于个别药物如卡马西平、克拉霉素、红霉素、林可霉素、沙丁胺醇等的去除率接近于 0. 对经过污水处理厂处理后汇入河流、溪流中的水体进行检测, 仍可检测出多达 20 种药物及其代谢物, 如苯扎贝特 ($3100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和美托洛尔 ($2200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 等^[7]. 有研究者比较了加拿大 5 个不同污水处理厂的不同处理工艺对 14 种抗抑郁药物及其去甲基产物的去除效果, 发现初级处理效果较差, 而二级处理工艺 (滴滤器/固体接触、活性污泥、曝气生物滤器和生物营养物去除) 的平均去除率也仅为 30%^[29]. 经过加拿大格兰德州的污水处理厂处理后, 其排出口下游水体仍可检测出 6 种抗抑郁药及其代谢产物, 污水处理厂对它们的去除率约为 40%^[30]. 在距污水厂出水口 17 km 处的饮用水中也可检测到文法拉辛等抗抑郁药物的存在, 而在污水处理厂的出水口下游检测到的 PPCPs 浓度甚至超上游 1 倍^[26, 31]. 除了在地表水中有 PPCPs 检出, 在北江流域饮用水源地也检出了不同浓度的 PPCPs, 甚至在五星测点水样中的咖啡因浓度高达 $356 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[32]. 由此可见, 传统污水处理厂处理工艺不能有效去除 PPCPs.

1.2 环境中 PPCPs 的危害

环境中 PPCPs 的浓度普遍不高, 但是对于长期生活于其中的水生生物而言, 会产生一定的毒害作用, 而水环境中的部分微生物长期暴露于含有低浓度 PPCPs 的水体中会形成一定的耐药机制, 从而破坏水生生态系统平衡^[33]. Foran 等^[34] 研究了二氯生对日本青鳉的内分泌干扰效应, 发现经过二氯生暴露 14 d 后, 成年鱼体鳍长发生变化, 雄性青鳉背侧和肛门长度均明显大于雌性, 表明二氯生具有潜在的弱雄激素效应. 而类固醇激素则可诱导雄性鱼类的卵黄蛋白原含量增加, 出现雌性化特征^[35]. 另有研究表明, PPCPs 能够造成鱼细胞的 DNA 损伤, 导致细胞凋亡^[36-37]. 当暴露于低浓度布洛芬水体中 28 d, 斑马鱼的谷胱甘肽过氧化物酶和谷胱甘肽 S-转移酶 (GST) 活性增加, 鱼体抗氧化反应增强^[38]. 在诺氟沙星对剑尾鱼的暴露实验中, 剑尾鱼的 GST、ERND 酶活性、mRNA 表达和 *P-gp* mRNA 相对表达量均对诺氟沙星具有响应, 且雌、雄个体间存在差异, 而基因水平的响应较蛋白水平的敏感^[39].

除了对水生生物具有一定的危害外, PPCPs 还会在水生生物体内蓄积, 或通过农田灌溉污染土壤, 使农作物富集一定浓度的药物^[40], 并通过食物链进入人体, 从而对人体健康产生危害. PPCPs 能进入细胞核与 DNA 结合, 引起致癌、致畸、致突变等效应^[29, 41]. Adolfsson-Erici 等^[42] 在 5 份人体奶汁样品中, 发现其中 3 份含有三氯生, 最高浓度达 $300 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (鲜质量). PPCPs 污染的地表水会渗滤进入地下水, 人体长期饮用这种受污染的水, 会导致消化道菌群失调、胃肠道感染^[43], 也会使人体的血液细胞、乳腺细胞、肾细胞以及胚胎发生病变^[44]. 另外, 环境中不同的 PPCPs 共存会发生协同作用, 对生物体的毒性更大^[37, 45]. Pomati 等^[46] 发现环境水平下卡马西平与其他活性药物联合影响人类胚胎细胞的生长和形态. 当暴露于咖啡因和磺胺甲恶唑的复合污染时, 金鱼的肝脏发生严重的氧化损伤, 复合污染对金鱼大脑中的乙酰胆碱酯酶 (AChE) 产生抑制作用, 抑制率为 35%^[47]. AChE 在生物生理活动中起着重要作用, 当其活性降低时, 会发生神经元和肌肉损伤^[48]. 在多种环境雌激素低剂量联合暴露 120 d 后, 雄性斑马鱼的精子数量被明显抑制, 精子大量丢失并出现空腔, 而精母细胞则大量增生^[49]. 在实际环境中, PPCPs 成分复杂, 对水生生物体所产生的毒性不确定性更大. 由此, 研究水环境中 PPCPs 的降解去除技术尤为重要, 有利于保障人体健康以及生态系统的稳定.

2 PPCPs 的常见处理技术 (Common treatment technologies of PPCPs)

鉴于 PPCPs 在水体环境的污染状况及对生物的危害, 如何高效环保地降低 PPCPs 在水体中的含量成了亟需解决的问题. 常见的 PPCPs 处理技术有物理、化学和生物法, 具体的处理技术及其原理、优缺点见表 2. 就目前我国污水处理厂的处理技术而言, 其对 PPCPs 的降解效果不佳. 我国污水处理厂处理废水多通过活性污泥法中的污泥吸附和微生物降解作用来实现污染物的去除^[50]. 但是, 污染物通过活性污泥吸附则可能会通过剩余污泥形式再次进入环境. 由于 PPCPs 的多样性和复杂性, 污水中残留的 PPCPs 浓度很低且难以被微生物分解利用, 低浓度的抗生素类药物更易使细菌产生耐药性^[51-52].

表 2 常见的 PPCPs 降解去除技术

Table 2 Common removal and degradation technologies of PPCPs				
处理方法 Approach	处理技术 Technology	原理 Principle	优点 Advantage	缺点 Disadvantage
物理法	吸附法	污泥的吸附作用去除水中PPCPs, 包括亲脂性吸附和静电引力作用 ^[53]	高效、系统简单、无有毒中间产物形成	对于 K_d 值很低的PPCPs效果较差; 吸附作用没有改变其分子结构, 无法从根本上去除PPCPs ^[7, 50, 54]
	膜分离法	采用多孔或无孔膜截留水中污染物以达到净水效果 ^[55]	操作简单, 污染物去除率高, 占用空间小 ^[56]	微滤和超滤几乎不能截留污染物 ^[56]
	混凝沉淀法	在混凝剂的作用下, 废水中的胶体和细微悬浮物凝聚成絮凝体, 以分离除去污染物	可去除水中分子量较大、非极性的PPCPs	去除效率不高
生物法	好氧生物降解法	活性污泥法是一种典型的好氧生物处理法, 利用污泥的生物凝聚、吸附、氧化等过程, 去除水中的PPCPs	对大部分PPCPs污染物去除率为30%—75%, 镇痛药去除效果最佳 ^[57]	对雌激素酮和碘普胺等几乎没有去除效果
	厌氧生物降解法	利用厌氧微生物以降解废水中的有机污染物	无需曝气供氧, 处理成本低; 对部分微量有毒有机物可有效去除	对部分PPCPs无法降解, 如卡马西平 ^[58]
	人工湿地技术	吸附、降解和植物作用	PPCPs可以通过植物的根、茎、叶进行吸附、吸收、富集和降解; 植物还可以通过促进微生物降解作用间接去除PPCPs ^[55]	占地面积大, 易受病虫害影响, 水力和生物复杂性加大对其处理机制、工艺动力学和影响因素的认识
化学法	臭氧氧化法	利用臭氧高氧化电位的特点, 可与污染物直接发生反应, 并产生一系列自由基(酸性条件), 或产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)攻击污染物(碱性条件) ^[59]	反应无选择性, 反应速度较快 ^[52]	臭氧在水中溶解性不高, 臭氧氧化生成的产物或副产物具有毒性 ^[60]
	芬顿氧化法	通过 Fe^{2+} 和 H_2O_2 发生反应产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\text{H}\cdot$, 在氧化和凝结的两个阶段中去除有机污染物 ^[61]	操作简单, 处理效果好, 成本较低	对 H_2O_2 利用率不高; 在中性pH条件下, 不易生成 $\cdot\text{OH}$; 存在铁离子的后续去除问题 ^[62]
	光催化降解法	分子间的化学反应、化合物的异构化或化学键的断裂、重排等途径产生新的化合物 ^[63]	能同时吸附反应物和有效光子, 氧化能力强; 对部分PPCPs有很好的去除效果	光量子效率低、反应速率慢 ^[64]
	电化学氧化法	利用有催化活性的电极反应直接或者间接产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解难生化处理的有机污染物 ^[65]	效率高、可控性好、操作条件温和等.	需要加入电解质增加导电性, 会形成降解中间产物, 电极易失活等 ^[55]

3 高铁酸盐高级氧化法(Ferrate advanced oxidation)

高铁酸盐是 1720 年德国 Stahl 首次发现的一种新型强氧化剂, 在水溶液中可产生具有强氧化性的高铁酸根离子, 具有选择性强、效率高、无毒害副产物等特点^[66], 逐渐受到人们重视并被利用于去除污水中的有机污染物^[21, 67].

3.1 高铁酸盐理化性质

3.1.1 高铁酸盐的氧化性

高铁酸盐中的铁元素为+6 价, 在酸性或碱性条件下都具有极强的氧化性, 且在酸性条件下氧化性强于碱性条件, 它在酸性条件下的氧化还原电位高于臭氧和氯等, 仅次于氟和 $\cdot\text{OH}$ (Fenton 试剂). 常见的氧化剂在酸性及碱性条件下标准电极电势如表 3 所示. 有研究表明, 高铁酸盐对偶氮染料 20 min 的脱色效率为 80%, 高于次氯酸钠溶液的脱色效率(66%)^[68]; 对焦化废水中的多环芳烃的最大去除率达 74%, 高于传统芬顿工艺的 53%^[69]. 此外, Fe(VI) 被还原为 Fe(III) 过程中生成的中间产物 Fe(V) 和 Fe(IV) 也具有较强的氧化性^[70], 对全氟辛磺酸盐及全氟辛酸的去除效率分别为 34% 和 23%(pH=9)^[71].

表 3 各种氧化剂的标准电极电势(E°)^[21, 72–73]

Table 3 Standard electrode potential of oxidant(E°)		
氧化剂 Oxidant	酸性条件/V Acidic conditions	碱性条件/V Alkaline conditions
高铁酸钾	2.20	0.72
高锰酸钾	1.51	0.55
过氧化氢	1.77	1.24

续表 3

氧化剂 Oxidant	酸性条件/V Acidic conditions	碱性条件/V Alkaline conditions
重铬酸钾	1.33	-0.13
次氯酸	1.49	0.52
臭氧	2.07	1.24
氯	1.36	—
氟	2.87	—
Fenton试剂	2.80	—
二氧化氯	0.954	—

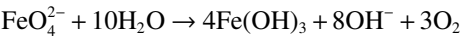
3.1.2 高铁酸盐的絮凝性

高铁酸盐在水中不稳定, Fe(VI)可快速自分解转化为 Fe(III), 不同价态离子的中间形态演变, 呈现出混凝特性^[74]. 有研究表明, 经高铁酸盐处理后, 水的残留浊度比传统的无机混凝剂更小, 絮凝效果更好^[75-77], 因为在高铁酸根被还原的过程中, 会经历从 Fe(VI)到 Fe(V)和 Fe(IV)的中间价态演变过程, 最后产生颗粒状 Fe(III)化合物, 这些颗粒表面带负电荷, 在溶液中形成稳定的胶体悬浮液^[78], 从而对颗粒物和溶解性有机污染物起到电中和、吸附和网捕的效果^[79]. White 和 Franklin^[77] 使用高铁酸钠对水中的颜色进行脱色处理, 在高铁酸盐浓度为 0.5—0.9 mg·L⁻¹ 时可达到很好的脱色效果, 与其他三价铁混凝剂相比, 高铁酸盐可在相对较低的剂量下达到相同的脱色率.

在发挥高铁酸盐强氧化性的同时结合其还原产物 Fe(III)的絮凝性, 将有利于高铁酸盐在实际污水处理中的应用.

3.1.3 高铁酸盐的稳定性

高铁酸盐作为一种强氧化剂, 在干燥环境下较为稳定, 但在酸性水溶液中极不稳定, Fe(VI)易被水迅速还原为 Fe(III)化合物, 同时释放氧气^[79]. FeO₄²⁻与水反生如下反应:



影响FeO₄²⁻在水溶液中稳定性因素有: 溶液中FeO₄²⁻初始浓度、溶液中共存离子种类、溶液酸碱性和温度等^[80].

初始浓度的影响. 当FeO₄²⁻初始浓度小于 0.025 mol·L⁻¹ 时, 放置 60 min 后溶液中的FeO₄²⁻仍有 89%, 而初始浓度高于 0.03 mol·L⁻¹ 时FeO₄²⁻几乎被完全分解^[81]. 由此可知, 高铁酸盐在水溶液中的稳定性受到初始浓度的影响, 初始浓度越高越容易自分解, 反之溶液稳定^[82].

共存离子的影响. Cl⁻、Ni²⁺、Co²⁺会促进高铁酸盐的分解^[83-84], Li⁺、Mg²⁺、SiF₆²⁻、C₂O₄²⁻抑制高铁酸盐分解, 溶液中其他共存的电解质离子也将在不同程度上影响高铁酸盐的稳定性^[85].

pH 值的影响. 高铁酸盐在碱性条件下的稳定性较好, 并随着 pH 值的增大而增强^[82]. 它在 pH 值 10—11 的碱性溶液中非常稳定, 而在酸性和中性溶液中会被水还原生成 Fe(III)^[76, 82, 86]. 当使用高铁酸钾降解环丙沙星时, 由于高铁酸钾不断被消耗, 加上自身的水解使溶液 pH 升高, 导致氧化还原电位降低, 从而使环丙沙星的降解速率呈现先增大后减小的趋势^[87]. 在 pH 等于或小于 4 的情况下, 由于高铁酸盐的自分解, 对乙酰氨基酚(AAP)去除率约为 85%, 但是在 pH 值为 7 时, 高铁酸盐稳定且具有高氧化能力, AAP 的去除率接近 100%(60 min)^[88]. 由于高铁酸盐在水中会迅速自分解, 且其制备成本高、工艺条件复杂, 制约了高铁酸盐的应用. 因此, 提高高铁酸盐的稳定性将有利于对 PPCPs 的高效降解.

3.2 高铁酸盐对 PPCPs 的降解

近年来, 高铁酸盐越来越多地应用于污水中 PPCPs 的处理. 当溶液 pH 值为 6—9, 高铁酸盐浓度为 1—5 mg·L⁻¹ 时, 磺胺甲恶唑和异环磷酰胺的去除率为 50%^[89]; 当投加 400 μmol·L⁻¹ 高铁酸钾时, 阿米替林的去除率为 94%^[21]; 当高铁酸盐浓度为 1 mg·L⁻¹, 溶液 pH 为 6 时, 可以有效地去除环丙沙星, 去除率高于 70%^[90]. 高铁酸盐降解去除有机物是通过其强氧化性以及降解过程中产生的氧化物/氢氧化物作为凝结剂^[91], 对有机污染物进行絮凝、吸附等共同作用的结果.

高铁酸盐作为一种氧化性强、絮凝效果好的氧化剂,与其他氧化剂相比,产生的有毒副产物较少.高铁酸盐降解 PPCPs 的原理通常为 Fe(VI)与 PPCPs 反应,生成中间产物,中间产物继续与 Fe(VI)发生反应而进一步降解,即高铁酸盐通过破坏 PPCPs 原有的分子结构,改变其分子活性来降解 PPCPs 类污染物^[92].表 4 列举了 Fe(VI)与 PPCPs 的反应机理及中间产物.

表 4 Fe(VI) 与 PPCPs 的反应机制及中间产物

Table 4 Reaction mechanism and intermediate products of PPCPs by Fe(VI)

PPCPs	反应机理 Reaction mechanism	中间产物 Intermediate products	参考文献 Reference
四溴双酚A	高铁酸盐中的O—H键与TBBPA中的Br以氢键形式结合,生成HBr, TBBPA脱溴后生成双酚A,最后被·OH氧化为邻苯二甲酸.主要反应过程包括加成反应、β位断裂反应和去质子化反应	2,6-二溴苯酚, 邻苯二甲酸, 双酚A, 2,6-二溴对异丙烯基苯醌, 2,6-二溴-4-(1-甲基乙基)苯酚, 2,6-二溴对-(2-叔丁醇)苯酚, 三溴双酚A	[93]
双酚A	破坏双酚A分子中羟基的OH键,然后破坏—CH ₃ 基团使其解离,打开BPA分子中的两个苯基以及矿化作用	苯氧基, 二酚和对苯醌	[94]
磺胺氯吡啶	磺酰胺基团中的NS键断裂,磺酰胺基团挤出SO ₂ , Fe(VI)自分解产生OH·氧化苯胺基团,形成-NO ₂ 基团	对硝基苯酚, 氨基氯代吡啶, 对磺胺基苯酚等	[95]
三氯生	HFeO ₄ ⁻ 通过电子氧化使苯酚环上的醚键断裂并对苯酚环进行氧化,也可能发生偶联反应.	2,4-二氯苯酚, 氯酚, 2-氯-5-(2,4-二氯苯氧基)苯-1,4-二醇, 5-氯-3-(氯氢醌)苯酚等	[96]
阿米替林	阿米替林的环外双键被氧化为环氧化物后发生水解	二苯并环庚烯酮和3-二甲氨基-丙醛	[21]

在高铁酸盐降解 PPCPs 的过程中, Fe(VI)自分解产生的·OH 在污染物降解过程中往往扮演着重要的角色.如在高铁酸盐对 TBBPA 的脱溴反应中, Fe(VI)氧化产生的·OH 与 TBBPA 分子进行反应,使 TBBPA 分子中的 Br 逐个脱离形成游离溴化物以及脱溴中间体: 三溴双酚 A 和双酚 A; 双酚 A 与·OH 进一步反应,氧化生成 4-苄基苯甲酸和邻苯二甲酸^[93](图 1).此外,高铁酸盐对 TBBPA 的氧化反应为非自由基降解路径: Fe(VI)将一个 e⁻转移给 TBBPA 使其形成自由基态中间体, Fe(VI)被还原成 Fe(V), 中间体通过分子振动以及 TBBPA 中两个苯基的裂解生成 2,6-二溴-4-(1,1-二甲基乙基)苯酚和 2,6-二溴对-(2-叔丁醇)苯酚,再通过去质子化反应和氧化反应生成 2,6-二溴苯酚和 2,6-二溴对异丙烯基苯醌^[97-98](图 1).

Fe(VI)氧化磺胺氯吡啶(SCP)的主要途径是将磺胺基团中的 SO₂ 挤出, SO₂ 转化为 SO₄²⁻^[95].在 Fe(VI)氧化 SCP 过程中形成的 Fe(V)和 Fe(IV)也可与 SO₃²⁻反应生成 SO₄²⁻, 另一途径包括 SCP 的苯胺部分中-NH₂ 基团被 Fe(VI)自分解过程产生的 OH·氧化为-NHOH、-NO,最后被氧化为-NO₂ 基团^[99].SCP 中磺胺基团经过高铁酸盐氧化去除后可降低 SCP 的抗生素性质,使其毒性降低^[95].氟喹诺酮类抗生素环丙沙星和恩诺沙星被高铁酸盐氧化后,哌嗪基环发生裂解或羟基化和氟喹诺酮结构中的双键裂解,氧化后的中间代谢产物更易被生物降解^[100].

在高铁酸盐降解 PPCPs 的过程中, pH 的影响很大.当 pH 值从 12 降到 7 时可显著提高高铁酸盐对污染物的去除率^[94],这是由于质子化的 Fe(VI)具有很高的自旋密度,导致其氧化能力非常高^[101-102].而高铁酸盐的氧化还原电位随 pH 值的降低而逐渐增加,提高了其反应活性.但是在上文提到, pH 值会影响高铁酸盐的稳定性, pH 值越高 Fe(VI)越稳定.如何在 Fe(VI)的氧化性与稳定性之间取得平衡,这是利用高铁酸盐降解有机污染物中应该考虑的问题.

3.3 高铁酸盐与其他技术联用降解 PPCPs

随着对高铁酸盐降解机理的深入研究,人们发现 Fe(V)和 Fe(IV)也可能参与有机污染物的氧化^[103-104],与 Fe(VI)相比, Fe(V)和 Fe(IV)的反应活性提高了几个数量级^[105],然而,这些价态的高反应性也使它们不稳定并易于分解^[106].因此,寻找与高铁酸盐相互作用并增强 Fe(IV)/Fe(V)形成的物质将可高效稳定地降解水中的 PPCPs.

3.3.1 高铁酸盐活化硫酸盐/亚硫酸盐去除 PPCPs

高铁酸盐具有很强的氧化性,但它具有选择性,高铁酸盐与亚硫酸盐联用,可以更好地发挥其氧化特性,提高 PPCPs 的降解效率.有研究者发现,在 Fe(VI)溶液中添加硫化物可以大大提高有机污染物的氧化速度,原理是亚硫酸盐通过 1-e⁻转移形成主要的亚硫酸盐自由基(SO₃⁻·)攻击 Fe(VI),使其形成 Fe(IV)/Fe(IV),而 SO₃⁻·与氧以扩散控制的速率快速反应,形成更具反应性的过氧自由基SO₅⁻·进一步与

HSO_3^- 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [107-108]. 反应式如下所示:

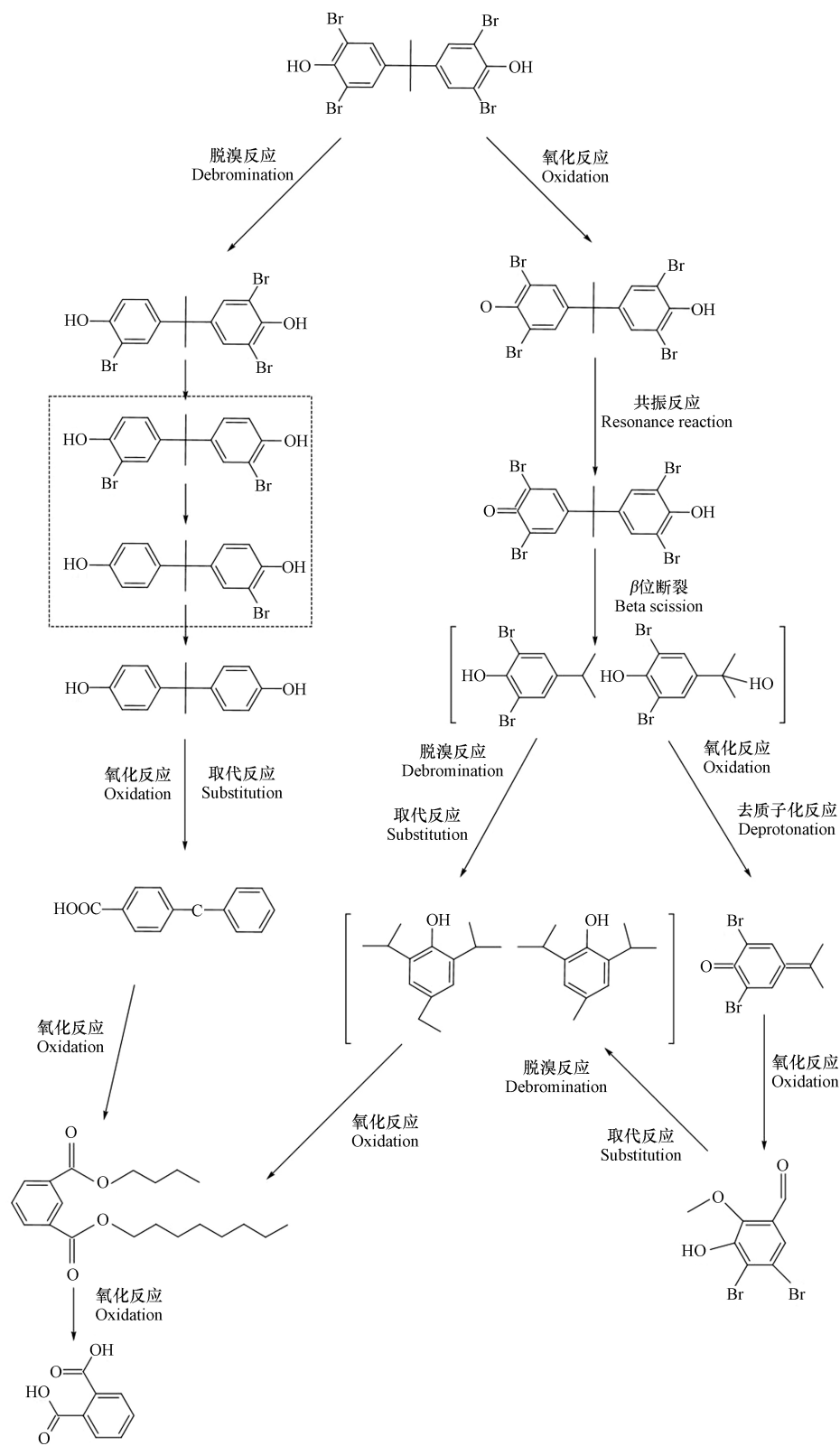
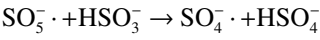
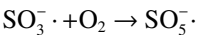
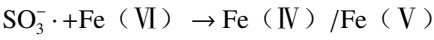
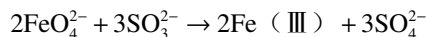


图 1 高铁酸盐对 TBBPA 的降解路径 [93, 97-98]

Fig.1 Degradation pathway of TBBPA by ferrate [93, 97-98]

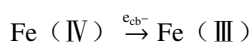
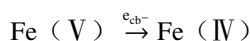
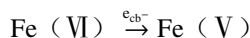
总反应式为:



Zhang 的团队^[107]利用高铁酸盐活化硫酸盐技术去除水中 PPCPs, 实验结果除了磺胺甲恶唑外, 其它 7 种污染物(苯并三唑、苯酚、环丙沙星、甲基蓝、若丹明 B 和甲基橙)几乎完全降解(反应时间 30 s, pH=9.0); 而这八种 PPCPs 在高铁酸盐单独处理组的去除率仅为 6%; 仅使用硫酸盐则对污染物没有去除效果. 有机氯农药在 $\text{K}_2\text{FeO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理体系的降解率大于 K_2FeO_4 单独处理体系^[109]. CaSO_3 能够促进 $\text{Fe}(\text{VI})$ 对抗生素、药物和农药的氧化速率, 氧化速率提高 6.1—173.7 倍, 反应速率取决于 pH、 CaSO_3 剂量和有机污染物的初始浓度^[110]. 尽管 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{VI})$ 对某些 PPCPs 的降解效率很高, 但对苯并三唑、苯酚等 PPCPs 的矿化率不到 8%^[107], 这表明在水处理过程中要实现污染物的完全氧化, 还需要进一步的研究. 另外, 这些活化过程需在接近中性 pH 值、高能量输入等条件下进行, 并且污水中某些共存的基质会极大地影响处理效果, 因为这些基质对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的干扰很大^[110-112].

3.3.2 高铁酸盐联合光催化去除 PPCPs

1972 年 Fujishima 和 Honda 首次发现了在 TiO_2 上进行光催化水分解的方法^[113]. 由于 TiO_2 的光生空穴(h_{vb}^+)具有很强的氧化能力, TiO_2 对水中多种有机污染物具有光催化降解作用^[114]. 在光催化过程中, 可以通过向反应体系中添加其他电子受体来抑制 $e_{\text{cb}}^-/h_{\text{vb}}^+$ 重组, 从而提高有机污染物的氧化效率^[115], e_{cb}^- 是还原剂, $\text{Fe}(\text{VI})$ 是强氧化剂, 因此, $\text{Fe}(\text{VI})$ 的光还原可通过单电子步骤进行, 这将会形成 $\text{Fe}(\text{V})$ 、 $\text{Fe}(\text{IV})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ ^[116], 即:



Ma 等^[116]以高铁酸钾为电子受体, 研究了紫外光下 TiO_2 悬浮液中磺酰胺的光催化降解, 结果表明, UV- TiO_2 对磺胺嘧啶 (SD), 磺胺甲基嘧啶 (SM) 和磺胺甲恶唑 (SMX) 的降解率分别为 71%、73% 和 76%; 而在 UV- TiO_2 - $\text{Fe}(\text{VI})$ 体系中 SD, SM 和 SMX 降解率分别提高到 89%、83% 和 82%, 这表明 $\text{Fe}(\text{VI})$ 可提高 UV- TiO_2 对磺酰胺的光降解效率. 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) 是一种难以降解的化合物, 当采用高铁酸盐-紫外光催化 TiO_2 的协同工艺降解水中的 DMP 时, 发现该体系对 DMP 的降解率高于单独高铁酸盐或 TiO_2 光催化体系, 这是由于高铁酸盐的氧化性具有选择性, 但因其强氧化性可被还原为 $\text{Fe}(\text{V})$, 与 TiO_2 光催化联用能够清除电子而产生明显的协同效应^[117]. $\text{Fe}(\text{VI})$ 的存在可使双酚 A 的光催化氧化速度提高约 2.5 倍, $\text{Fe}(\text{VI})$ 不仅可以氧化双酚 A, 而且可以在光催化过程中捕获电子以形成 $\text{Fe}(\text{V})$, 同时防止光催化反应过程中电子和空穴的复合^[118]. 因此, 高铁酸盐氧化和光催化氧化的结合在环境修复过程中具有良好的应用潜力.

到目前为止, 几乎所有使用高铁酸盐进行的光催化实验均使用紫外光作为 Degussa TiO_2 悬浮液的光源, 然而 Degussa TiO_2 这种合成物效率不高. 目前有一种能够在可见光波长照射下发生光催化作用的改性 TiO_2 正引起人们的关注^[119], 这种材料将更具有实际应用价值.

4 高铁酸盐降解技术的发展前景与展望(Development prospects of ferrate degradation technology)

PPCPs 这类新型污染物具有种类繁多、污染范围广、难以被降解去除等特点, 传统的水处理工艺已无法满足人们对水处理的需求. 高铁酸盐作为一种多功能的氧化剂, 同时具备强氧化性和混凝消毒特性, 且无毒副产物生成, 是一种可大力开发的绿色试剂. 但目前高铁酸盐处理 PPCPs 仅停留在实验室研究阶段, 未达到规模化, 其实际应用仍面临很大的挑战: (1) 高铁酸盐的制备方法复杂, 生产成本低, 无法满足工业化生产的需求; (2) 在潮湿条件下, 高铁酸盐容易分解, 对运输和储存的要求较高; (3) 高铁酸盐氧化-混凝协同去除污染物的研究较少, 弄清氧化与混凝的协同作用, 对其应用于实际污水中有机污染物的高效降解去除将具有指导作用.

因此, 对高铁酸盐的后续研究可从以下方面展开: (1) 在现有的制备方法中, 电解法可实现高铁酸

盐的原位生产且制备出的高铁酸盐稳定性较好,有望发展成为高铁酸盐制备最具潜力的绿色方法。但目前高铁酸盐处理 PPCPs 仅限于小规模实验,还需考虑实际运行过程中高铁酸盐的制备、投加等问题;(2)高铁酸盐的稳定性与溶液的 pH 值、共存离子等因素相关,需要在进一步的工作中研究共存离子和所用缓冲溶液类型对高铁酸盐稳定性的影响;(3)高铁酸盐在氧化有机污染物过程中会生成中间价态 Fe(V)和 Fe(IV),这些中间价态与污染物的降解机理研究较少,目前可利用谱学的发展深入研究高铁酸盐的降解机理,为提高高铁酸盐的氧化能力提供理论支撑;(4)在污水处理过程中,可考虑与其他处理工艺联用,提高高铁酸盐对 PPCPs 等有机污染物的降解去除效果,减少水处理剂用量,降低处理成本,促进高铁酸盐在实际污水处理中的应用。

参考文献 (References)

- [1] 汪琪,张梦佳,陈洪斌.水环境中药物类PPCPs的赋存及处理技术进展[J].[净水技术](#),2020,39(1):43-51.
WANG Q, ZHANG M J, CHEN H B. Review on occurrence and treatment technology of PPCPs in water environment [J]. [Water Purification Technology](#), 2020, 39(1): 43-51 (in Chinese).
- [2] 谢鹏.微藻对五种典型PPCPs的去除效能及生物质资源的回收[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.
XIE P. Research on degradation of typical PPCPs and resources productivity by microalgae[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017(in Chinese).
- [3] 缪惟民.我国已成为世界原料药第一出口国[J].[上海包装](#),2007(10):11.
MIAO W M. China's become No. 1 exported country of medicinal materials in the world [J]. [Shanghai Packaging](#), 2007(10): 11(in Chinese).
- [4] DAUGHTON C G, TERNES T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(Suppl 6): 907-938.
- [5] 汤迎,魏清伟,洪澄洪,等.污水处理厂内PPCPs赋存情况及去除因素分析[J].[工业水处理](#),2014,34(2):1-4,10.
TANG Y, GUO Q W, HONG C Y, et al. Occurrence and removing factors of pharmaceuticals and personal care products in sewage treatment plants [J]. [Industrial Water Treatment](#), 2014, 34(2): 1-4,10(in Chinese).
- [6] LI J N, ZHOU Q Z, CAMPOS L C. Removal of selected emerging PPCP compounds using greater duckweed (*Spirodela polyrhiza*) based lab-scale free water constructed wetland [J]. [Water Research](#), 2017, 126: 252-261.
- [7] TERNES T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers [J]. [Water Research](#), 1998, 32(11): 3245-3260.
- [8] VALCÁRCEL Y, ALONSO S G, RODRÍGUEZ-GIL J L, et al. Seasonal variation of pharmaceutically active compounds in surface (Tagus River) and tap water (Central Spain) [J]. [Environmental Science and Pollution Research](#), 2013, 20(3): 1396-1412.
- [9] BUSER H R, POIGER T, MÜLLER M D. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: Rapid photodegradation in a lake [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(22): 3449-3456.
- [10] FEITOSA-FELIZZOLA J, CHIRON S. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France) [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 364(1/2): 50-57.
- [11] KAWAHATA H, OHTA H, INOUE M, et al. Endocrine disrupter nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan: Within coral reefs and adjacent river mouths [J]. [Chemosphere](#), 2004, 55(11): 1519-1527.
- [12] GINEBREDA A, MUÑOZ I, de ALDA M L, et al. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain) [J]. [Environment International](#), 2010, 36(2): 153-162.
- [13] PAÍGA P, SANTOS L H M L M, AMORIM C G, et al. Pilot monitoring study of ibuprofen in surface waters of north of Portugal [J]. [Environmental Science and Pollution Research](#), 2013, 20(4): 2410-2420.
- [14] ZOU S C, XU W H, ZHANG R J, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. [Environmental Pollution](#), 2011, 159(10): 2913-2920.
- [15] YANG J F, YING G G, ZHAO J L, et al. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China [J]. [Journal of Environmental Science and Health, Part B](#), 2011, 46(3): 272-280.
- [16] RAMASWAMY B R, SHANMUGAM G, VELU G, et al. GC-MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in Indian rivers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1586-1593.
- [17] MORRALL D, MCAVOY D, SCHATOWITZ B, et al. A field study of triclosan loss rates in river water (Cibolo Creek, TX) [J]. [Chemosphere](#), 2004, 54(5): 653-660.
- [18] PAÍGA P, SANTOS L H M L M, DELERUE-MATOS C. Development of a multi-residue method for the determination of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in aqueous environmental matrices by SPE-UHPLC-MS/MS [J]. [Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis](#), 2017, 135: 75-86.
- [19] CHEE-SANFORD J C, MACKIE R I, KOIKE S, et al. Fate and transport of antibiotic residues and antibiotic resistance genes following land application of manure waste [J]. [Journal of Environmental Quality](#), 2009, 38(3): 1086-1108.
- [20] ELMUND G K, MORRISON S M, GRANT D W, et al. Role of excreted chlortetracycline in modifying the decomposition process in feedlot waste [J]. [Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology](#), 1971, 6(2): 129-132.
- [21] 肖梦莹.高铁酸盐高级氧化法处理典型三环类抗抑郁药废水研究[D].武汉:华中科技大学,2014.
XIAO M Y. Experimental study on ferrate(VI) advanced oxidation process dispose wastewater containing typical tricyclic antidepressant[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014(in Chinese).

- [22] LORENZEN A, HENDEL J G, CONN K L, et al. Survey of hormone activities in municipal biosolids and animal manures [J]. *Environmental Toxicology*, 2004, 19(3): 216-225.
- [23] MOJIRI A, ZHOU J L, ROBINSON B, et al. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126646.
- [24] . 农业部发布《关于发布〈饲料药物添加剂使用规范〉的通知》[J]. 中国兽药杂志, 2001, 35(4): 40-50.
The ministry of agriculture of the People's Republic of China, The Ministry of Agriculture issued the "Notice on Issuing the "Regulations for the Use of Feed Drug Additives"" [J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2001, 35(4): 40-50(in Chinese).
- [25] 蔡辉益, 刘国华. 饲料药物添加剂应用现状及未来展望 [J]. *中国家禽*, 2006, 28(24): 1-4.
CAI H Y, LIU G H. Application status and future prospects of feed drug additives [J]. *China Poultry*, 2006, 28(24): 1-4(in Chinese).
- [26] ARCHER E, PETRIE B, KASPRZYK-HORDERN B, et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 437-446.
- [27] KASPRZYK-HORDERN B, DINSDALE R M, GUWY A J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters [J]. *Water Research*, 2009, 43(2): 363-380.
- [28] CASTIGLIONI S, BAGNATI R, FANELLI R, et al. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 357-363.
- [29] LAJEUNESSE A, SMYTH S A, BARCLAY K, et al. Distribution of antidepressant residues in wastewater and biosolids following different treatment processes by municipal wastewater treatment plants in Canada [J]. *Water Research*, 2012, 46(17): 5600-5612.
- [30] METCALFE C D, CHU S G, JUDT C, et al. Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater, and downstream exposure in an urban watershed [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(1): 79-89.
- [31] 赵高峰, 杨林, 周怀东, 等. 北京某污水处理厂出水中药物和个人护理品的污染现状 [J]. 中国环境监测, 2011, 27(增刊1): 63-67.
ZHAO G F, YANG L, ZHOU H D, et al. Pollution status of pharmaceuticals and personal care productions in a certain sewage plant in Beijing [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 27(Sup 1): 63-67(in Chinese).
- [32] 王剑斌. 药品和个人护理用品类污染物(PPCPs)在北江流域的浓度分布特性初探 [J]. 广州环境科学, 2019, 34(1): 39-43.
WANG J B. A preliminary study on the concentration distribution characteristics of pharmaceutical and personal care product pollutants (PPCPs) in Beijiang River Basin [J]. *Guangzhou Environmental Science*, 2019, 34(1): 39-43(in Chinese).
- [33] 秦秦, 宋科, 孙丽娟, 等. 药品和个人护理品(PPCPs)在土壤中的迁移转化和毒性效应研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2019, 28(5): 1046-1054.
QIN Q, SONG K, SUN L J, et al. Transference-transformation and toxicological effect of pharmaceuticals and personal care products in soils [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(5): 1046-1054(in Chinese).
- [34] FORAN C M, BENNETT E R, BENSON W H. Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: Triclosan [J]. *Marine Environmental Research*, 2000, 50(1/2/3/4/5): 153-156.
- [35] SCOTT A P, KATSIADAKI I, KIRBY M F, et al. Relationship between sex steroid and vitellogenin concentrations in flounder (*Platichthys flesus*) sampled from an estuary contaminated with estrogenic endocrine-disrupting compounds [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(Suppl 1): 27-31.
- [36] ROBERTS R A, LASKIN D L, SMITH C V, et al. Nitrate and oxidative stress in toxicology and disease [J]. *Toxicological Sciences*, 2009, 112(1): 4-16.
- [37] 周程, 吴南翔, 范宏亮. 药物及个人护理品对鱼类毒性的研究进展 [J]. 环境与职业医学, 2017, 34(12): 1123-1129.
ZHOU C, WU N X, FAN H L. Research advance on toxicity of pharmaceuticals and personal care products on fish [J]. *Journal of Environmental & Occupational Medicine*, 2017, 34(12): 1123-1129(in Chinese).
- [38] BARTOSKOVA M, DOBSIKOVA R, STANCOVA V, et al. Evaluation of ibuprofen toxicity for zebrafish (*Danio rerio*) targeting on selected biomarkers of oxidative stress [J]. *Neuro Endocrinology Letters*, 2013, 34(Suppl 2): 102-108.
- [39] 梁惜梅. 诺氟沙星和三氯生对剑尾鱼的毒性效应 [D]. 广州: 暨南大学, 2010.
LIANG X M. Toxicity of norfloxacin and triclosan to *Xiphophorus helleri* (swordtail fish) [D]. Guangzhou: Jinan University, 2010(in Chinese).
- [40] ROOKLIDGE S J. Environmental antimicrobial contamination from terraccumulation and diffuse pollution pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 325(1/2/3): 1-13.
- [41] 程晋鹏, 张合喜, 朱晓玲, 等. 双酚A对乳腺癌MCF-7细胞的增殖作用及对其癌基因EphA2和c-Myc的mRNA表达水平的影响 [J]. *环境与职业医学*, 2006, 23(5): 369-372.
CHENG J P, ZHANG H X, ZHU X L, et al. The influence of bisphenol A on cell proliferation and mRNA expression of oncogene EphA2 & c-myc in MCF-7 breast cancer cells [J]. *Journal of Environmental & Occupational Medicine*, 2006, 23(5): 369-372(in Chinese).
- [42] ADOLFSSON-ERICI M, PETTERSSON M, PARKKONEN J, et al. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(9/10): 1485-1489.
- [43] 王朋华, 袁涛, 谭佑铭. 水环境药物污染对水生生物和人体健康的影响 [J]. *环境与健康杂志*, 2008, 25(2): 172-174.
WANG P H, YUAN T, TAN Y M. Effects of pharmaceuticals pollution in the aquatic environment on aquatic organism and human health [J]. *Journal of Environment and Health*, 2008, 25(2): 172-174(in Chinese).
- [44] KINNEY C A, FURLONG E T, ZAUGG S D, et al. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7207-7215.
- [45] ZENOBIO J E, SANCHEZ B C, ARCHULETA L C, et al. Effects of triclocarban, N, N-diethyl-meta-toluamide, and a mixture of pharmaceuticals and personal care products on fathead minnows (*Pimephales promelas*) [J]. *Environmental Toxicology and*

- [Chemistry](#), 2014, 33(4): 910-919.
- [46] POMATI F, CASTIGLIONI S, ZUCCATO E, et al. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells [J]. [Environmental Science & Technology](#), 2006, 40(7): 2442-2447.
- [47] LI Z H, LU G H, YANG X F, et al. Single and combined effects of selected pharmaceuticals at sublethal concentrations on multiple biomarkers in *Carassius auratus* [J]. [Ecotoxicology](#), 2012, 21(2): 353-361.
- [48] DETTBARN W D, MILATOVIC D, GUPTA R C. Oxidative stress in anticholinesterase-induced excitotoxicity[M]//[Toxicology of Organophosphate & Carbamate Compounds](#). Amsterdam: Elsevier, 2006: 511-532.
- [49] 张群芳, 尹盼, 李英文, 等. 多种环境雌激素低剂量联合处理诱导斑马鱼精子发生障碍 [J]. [重庆师范大学学报\(自然科学版\)](#), 2016, 33(3): 20-26.
- ZHANG Q F, YIN P, LI Y W, et al. A variety of environmental estrogens lower dose combination treatment induces spermatogenesis dysplasia in zebrafish(*Danio rerio*) [J]. [Journal of Chongqing Normal University \(Natural Science\)](#), 2016, 33(3): 20-26(in Chinese).
- [50] 宋存义, 汪翠萍, 李晖. 污水处理中几种去除药物及个人护理用品方法的机理及效果比较 [J]. [环境工程学报](#), 2009, 3(11): 1921-1930.
- SONG C Y, WANG C P, LI H. Mechanism and efficiency comparison between techniques of removing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment [J]. [Chinese Journal of Environmental Engineering](#), 2009, 3(11): 1921-1930(in Chinese).
- [51] 贾媛, 胡建英, 孙建仙, 等. 环境中的医药品与个人护理品 [J]. [化学进展](#), 2009, 21(增刊1): 389-399.
- JIA A, HU J Y, SUN J X, et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in environment[J]. [Progress in Chemistry](#), 2009, 21(Sup 1): 389-399(in Chinese).
- [52] 刘昱迪, 张旭. PPCPs在污水处理系统中去除方法的研究进展 [J]. [科技创新与应用](#), 2016(11): 58-59.
- LIU Y D, ZHANG X. Research on removal methods of PPCPs in wastewater treatment system [J]. [Technology Innovation and Application](#), 2016(11): 58-59(in Chinese).
- [53] SUÁREZ S, CARBALLA M, OMIL F, et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? [J]. [Reviews in Environmental Science and Bio/Technology](#), 2008, 7(2): 125-138.
- [54] CARBALLA M, OMIL F, LEMA J M, et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant [J]. [Water Research](#), 2004, 38(12): 2918-2926.
- [55] 王建龙. 废水中药品及个人护理用品(PPCPs)的去除技术研究进展 [J]. [四川师范大学学报\(自然科学版\)](#), 2020, 43(2): 143-172,140.
- WANG J L. Removal of pharmaceuticals and personal care products(PPCPs) from wastewater: A review [J]. [Journal of Sichuan Normal University \(Natural Science\)](#), 2020, 43(2): 143-172,140(in Chinese).
- [56] SNYDER S A, ADHAM S, REDDING A M, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals [J]. [Desalination](#), 2007, 202(1/2/3): 156-181.
- [57] 乔学兵, 由佩骅. 城市污水中药品和个人护理用品(PPCPs)削减技术研究 [J]. [能源与环境](#), 2012(2): 48-50.
- QIAO X B, YOU P H. Research on reduction technology of medicines and personal care products (PPCPs) in urban sewage [J]. [Energy and Environment](#), 2012(2): 48-50(in Chinese).
- [58] WANG J L, CHEN L J, SHI H C, et al. Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge [J]. [Chemosphere](#), 2000, 41(8): 1245-1248.
- [59] HAMA AZIZ K H, MIESSNER H, MUELLER S, et al. Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma [J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2017, 313: 1033-1041.
- [60] ESPLUGAS S, BILA D M, KRAUSE L G T, et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents [J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2007, 149(3): 631-642.
- [61] MOHAPATRA D P, BRAR S K, TYAGI R D, et al. A comparative study of ultrasonication, Fenton's oxidation and Ferro-sonication treatment for degradation of carbamazepine from wastewater and toxicity test by Yeast Estrogen Screen (YES) assay [J]. [Science of the Total Environment](#), 2013, 447: 280-285.
- [62] KANG Y W, HWANG K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process [J]. [Water Research](#), 2000, 34(10): 2786-2790.
- [63] 牛军峰, 余刚, 刘希涛. 水相中POPs光化学降解研究进展 [J]. [化学进展](#), 2005, 17(5): 938-948.
- NIU J F, YU G, LIU X T. Advances in photolysis of persistent organic pollutants in water [J]. [Progress in Chemistry](#), 2005, 17(5): 938-948(in Chinese).
- [64] CHATZITAKIS A, BERBERIDOU C, PASPALTSIS I, et al. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol [J]. [Water Research](#), 2008, 42(1/2): 386-394.
- [65] 冯雪梅, 卫新来, 陈俊, 等. 高级氧化技术在废水处理中的应用进展 [J]. [应用化工](#), 2020, 49(4): 993-996,1001.
- FENG X M, WEI X L, CHEN J, et al. Progress in the application of advanced oxidation technology in wastewater treatment [J]. [Applied Chemical Industry](#), 2020, 49(4): 993-996,1001(in Chinese).
- [66] STAHL G E. *Opusculum chymico physico medicum*[M]. Nuremberg: Halae Magdeburgiae, 2011.
- [67] 夏庆余, 方煜, 吴挡兰, 等. 绿色氧化剂高铁酸盐的制备与应用 [J]. [化工进展](#), 2005, 24(3): 245-250.
- XIA Q Y, FANG Y, WU D L, et al. Preparation and application of green oxidant ferrate [J]. [Chemical Industry and Engineering Progress](#), 2005, 24(3): 245-250(in Chinese).
- [68] XU G R, ZHANG Y P, LI G B. Degradation of azo dye active brilliant red X-3B by composite ferrate solution [J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2009, 161(2/3): 1299-1305.
- [69] LI Y N, DUAN Z H, WANG Y F, et al. Preliminary treatment of phenanthrene in coking wastewater by a combined potassium ferrate and Fenton process [J]. [International Journal of Environmental Science and Technology](#), 2019, 16(8): 4483-4492.
- [70] WOOD R H. The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion [J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 1958, 80(9):

- 2038-2041.
- [71] YATES B J, DARLINGTON R, ZBORIL R, et al. High-valent iron-based oxidants to treat perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid in water [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12(3): 413-417.
- [72] 陈国猛. 紫外/高铁酸盐处理有机磷农药废水的实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- CHEN G M. Study on the treatment of organophosphorus pesticide wastewater by UV/ferrate[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012(in Chinese).
- [73] 杨文焕, 王超慧, 高乃云, 等. 环丙沙星在水中的高级氧化去除方法研究进展 [J]. *应用化工*, 2016, 45(10): 1959-1964, 1968.
- YANG W H, WANG C H, GAO N Y, et al. Research progress of the oxidation removal methods of ciprofloxacin in water [J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(10): 1959-1964, 1968(in Chinese).
- [74] 关鹤达. 高铁酸钾与磁性吸附材料强化磁絮凝处理污水厂二级出水研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- GUAN H D. Potassium ferrate and magnetic absorbent material enhanced magnetic flocculation treatment of secondary effluent from wastewater plant[D]. Changchun: Jilin University, 2020(in Chinese).
- [75] de LUCA S J, CANTELLI M, de LUCA M A. Ferrate vs traditional coagulants in the treatment of combined industrial wastes [J]. *Water Science and Technology*, 1992, 26(9/10/11): 2077-2080.
- [76] 宋亚瑞, 马健伟, 宋华. Fe(IV)的合成及其稳定性研究 [J]. *化学通报*, 2006, 69(11): 849-852.
- SONG Y R, MA J W, SONG H. Synthesis and stability of Fe(IV) solution [J]. *Chemistry*, 2006, 69(11): 849-852(in Chinese).
- [77] JIANG J Q, LLOYD B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2002, 36(6): 1397-1408.
- [78] GOODWILL J E, JIANG Y J, RECKHOW D A, et al. Characterization of particles from ferrate preoxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(8): 4955-4962.
- [79] 王东升, 李文涛, 杨晓芳, 等. 高铁酸盐: 一种绿色的多功能水处理剂 [J]. *应用化学*, 2016, 33(11): 1221-1233.
- WANG D S, LI W T, YANG X F, et al. Ferrates: green oxidants and coagulants in water treatment [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, 33(11): 1221-1233(in Chinese).
- [80] JOHNSON M D, SHARMA K D. Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1999, 293(2): 229-233.
- [81] SCHREYER J M, OCKERMAN L T. Stability of ferrate(VI) ion in aqueous solution [J]. *Analytical Chemistry*, 1951, 23(9): 1312-1314.
- [82] 王立立, 曲久辉, 王忠秋, 等. 高铁稳定性及其影响因素的研究 [J]. *东北电力学院学报*, 1999, 19(1): 6-10[82] 王立立, 曲久辉. 高铁稳定性及其影响因素的研究 [J]. *东北电力学院学报*, 1999, 19(1): 6-10.
- WANG L L, QU J H, WANG Z Q, et al. Stability and effect factors study of ferrate, iron(VI)[J]. *Journal of Northeast China Institute of Electric Power Engineering*, 1999, 19(1): 6-10(in Chinese) Wang L L, Qu J H. Stability and effect factors study of ferrate, iron(VI) [J]. *Journal of Northeast China Institute of Electric Power Engineering*, 1999, 19(1): 6-10(in Chinese).
- [83] WAGNER W F, GUMP J R, HART E N. Factors affecting stability of aqueous potassium ferrate(VI) solutions [J]. *Analytical Chemistry*, 1952, 24(9): 1497-1498.
- [84] 贾汉东, 鲍改玲. 过渡金属离子对高铁酸盐溶液稳定性的影响 [J]. *电池*, 2004, 34(6): 430-431.
- JIA H D, BAO G L. The effect of transition metal ions on the stability of ferrate in solution [J]. *Battery Bimonthly*, 2004, 34(6): 430-431(in Chinese).
- [85] 傅金祥, 合姣姣, 张祥楠, 等. 高铁酸盐的稳定性研究 [J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2011, 27(6): 1158-1162.
- FU J X, HE J J, ZHANG X N, et al. Study on stability of ferrate(VI) [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 2011, 27(6): 1158-1162(in Chinese).
- [86] KAMACHI T, KOUNO T, YOSHIZAWA K. Participation of multioxidants in the pH dependence of the reactivity of ferrate(VI) [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(11): 4380-4388.
- [87] 李通, 刘国光, 刘海津, 等. 高铁酸盐氧化降解环丙沙星的实验研究 [J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(2): 123-128.
- LI T, LIU G G, LIU H J, et al. Experimental study on oxidation degradation of ciprofloxacin by ferrate(VI) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(2): 123-128(in Chinese).
- [88] WANG H Y, LIU Y B, JIANG J Q. Reaction kinetics and oxidation product formation in the degradation of acetaminophen by ferrate(VI) [J]. *Chemosphere*, 2016, 155: 583-590.
- [89] 周正伟, 张晓峰. 高铁酸盐去除污水处理厂出水中的药物残留物 [J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2019, 31(4): 52-56, 69.
- ZHOU Z W, ZHANG X F. Removal of pharmaceutical residues spiked in effluent from wastewater treatment plant by ferrate(VI) [J]. *Journal of Changzhou University (Natural Science Edition)*, 2019, 31(4): 52-56, 69(in Chinese).
- [90] ZHOU Z W, JIANG J Q. Reaction kinetics and oxidation products formation in the degradation of ciprofloxacin and ibuprofen by ferrate(VI) [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: S95-S100.
- [91] HUANG J L, WANG Y H, LIU G G, et al. Oxidation of indometacin by ferrate(VI): Kinetics, degradation pathways, and toxicity assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(11): 10786-10795.
- [92] 王涛, 彭道平, 李云祯, 等. 高铁酸盐(Fe(VI))氧化去除水中PPCPs的研究进展 [J]. *环境工程*, 2016, 34(8): 40-44.
- WANG T, PENG D P, LI Y Z, et al. Research progress ON the oxidation removal of ppcps by ferrate(Fe(VI)) [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(8): 40-44(in Chinese).
- [93] 韩琦, 董文艺, 王宏杰, 等. 高铁酸盐氧化法降解四溴双酚A及生物毒性控制 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2018, 50(8): 51-55.
- HAN Q, DONG W Y, WANG H J, et al. Degradation of tetrabromobisphenol A and toxicity controlling by ferrate(VI) oxidizing technology [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2018, 50(8): 51-55(in Chinese).
- [94] SAILO L, TIWARI D, LEE S M. Degradation of some micro-pollutants from aqueous solutions using ferrate(VI): Physico-chemical studies [J]. *Separation Science and Technology*, 2017, 52(17): 2756-2766.
- [95] 祖可欣. 高铁酸盐降解水中磺胺氯吡嗪的研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2018.

- ZU K X. Study on degradation of sulfachloropyridazine by ferrate(VI)[D]. Jilin, China: Northeast Dianli University, 2018(in Chinese).
- [96] YANG B, YING G G, ZHAO J L, et al. Oxidation of triclosan by ferrate: Reaction kinetics, products identification and toxicity evaluation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 227-235.
- [97] HAN Q, DONG W Y, WANG H J, et al. Degradation of tetrabromobisphenol A by ferrate(VI) oxidation: Performance, inorganic and organic products, pathway and toxicity control [J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 92-102.
- [98] YANG B, YING G G, CHEN Z F, et al. Ferrate(VI) oxidation of tetrabromobisphenol A in comparison with bisphenol A [J]. *Water Research*, 2014, 62: 211-219.
- [99] SUN X H, FENG M B, DONG S Y, et al. Removal of sulfachloropyridazine by ferrate(VI): Kinetics, reaction pathways, biodegradation, and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 742-751.
- [100] YANG B, KOOKANA R S, WILLIAMS M, et al. Oxidation of ciprofloxacin and enrofloxacin by ferrate(VI): Products identification, and toxicity evaluation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 296-303.
- [101] OHTA T, KAMACHI T, SHIOTA Y, et al. A theoretical study of alcohol oxidation by ferrate [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66(12): 4122-4131.
- [102] SHARMA V K, O'CONNOR D B, CABELLI D. Oxidation of thiocyanate by iron(V) in alkaline medium [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2004, 357(15): 4587-4591.
- [103] DONG H Y, LI Y, WANG S C, et al. Both Fe(IV) and radicals are active oxidants in the Fe(II)/peroxydisulfate process [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(3): 219-224.
- [104] LI X W, LIU X T, LIN C Y, et al. Catalytic oxidation of contaminants by Fe⁰ activated peroxymonosulfate process: Fe(IV) involvement, degradation intermediates and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123013.
- [105] SHARMA V K. Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)-kinetics and mechanisms: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(4): 1051-1073.
- [106] HUANG Z S, WANG L, LIU Y L, et al. Impact of phosphate on ferrate oxidation of organic compounds: An underestimated oxidant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(23): 13897-13907.
- [107] ZHANG J, ZHU L, SHI Z Y, et al. Rapid removal of organic pollutants by activation sulfite with ferrate [J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 576-579.
- [108] HUIE R E, NETA P. Chemical behavior of sulfur trioxide(1-) (SO₃⁻) and sulfur pentoxide(1-) (SO₅⁻) radicals in aqueous solutions [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(23): 5665-5669.
- [109] 周杰, 王城晨, 朱颖一, 等. 高铁酸盐与过硫酸钠联合降解水中滴滴涕和六六六 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2414-2425.
- ZHOU J, WANG C C, ZHU Y Y, et al. Degradation of DDTs and HCHs in aqueous solution by combined K₂FeO₄ and Na₂S₂O₈ [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(10): 2414-2425(in Chinese).
- [110] SHAO B B, DONG H Y, SUN B, et al. Role of ferrate(IV) and ferrate(V) in activating ferrate(VI) by calcium sulfite for enhanced oxidation of organic contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(2): 894-902.
- [111] OH W D, DONG Z L, LIM T T. 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.
- [112] ZHOU D N, ZHANG H, CHEN L. Sulfur-replaced Fenton systems: Can sulfate radical substitute hydroxyl radical for advanced oxidation technologies? [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(5): 775-779.
- [113] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [114] CHENTHAMARAKSHAN C R, RAJESHWAR K, WOLFRUM E J. Heterogeneous photocatalytic reduction of Cr(VI) in UV-irradiated titania suspensions: Effect of protons, ammonium ions, and other interfacial aspects [J]. *Langmuir*, 2000, 16(6): 2715-2721.
- [115] YUAN B L, LI X Z, GRAHAM N. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)-TiO₂-UV reaction system [J]. *Water Research*, 2008, 42(6/7): 1413 - 1420.
- [116] MA Y, ZHANG K J, LI C, et al. Oxidation of sulfonamides In aqueous solution by UV-TiO₂-Fe(VI) [J]. *BioMed Research International*, 2015, 2015: 973942.
- [117] 朱丽婷, 张运浩, 陈舒展, 等. K₂FeO₄协同TiO₂光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2369-2376.
- ZHU L T, ZHANG Y H, CHEN S Z, et al. Dimethyl phthalate degradation by TiO₂-UV photo-catalysis process combined with K₂FeO₄ [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(10): 2369-2376(in Chinese).
- [118] LI C, LI X Z. Degradation of endocrine disrupting chemicals in aqueous solution by interaction of photocatalytic oxidation and ferrate (VI) oxidation [J]. *Water Science and Technology*, 2007, 55(1/2): 217-223.
- [119] SHARMA V K, GRAHAM N J D, LI X Z, et al. Ferrate(VI) enhanced photocatalytic oxidation of pollutants in aqueous TiO₂ suspensions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(2): 453-461.