

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023060107

CSTR:32061.14.hjhx.2023060107

杨慧婷, 鲁仙, 闵俊杰, 等. 过硫酸盐阴极型微生物脱盐燃料电池降解茜素黄 R[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3886-3899.

YANG Huiting, LU Xian, MIN Junjie, et al. Degradation of alizarin yellow R using persulfate- cathode microbial desalination fuel cell[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3886-3899.

## 过硫酸盐阴极型微生物脱盐燃料电池降解茜素黄 R<sup>\*</sup>

杨慧婷<sup>1</sup> 鲁仙<sup>1,2</sup> \*\* 闵俊杰<sup>1</sup> 向涛<sup>1</sup> 屈惠<sup>1</sup> 邢云青<sup>1</sup> 张饮江<sup>1</sup>

(1. 上海海洋大学海洋科学与生态环境学院, 上海, 201306; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092)

**摘要** 茜素黄 R (AYR) 是一种广泛使用的阴离子偶氮类染料, 长期存在于水环境中的 AYR 对生态系统和人类健康存在潜在威胁. 本研究在构建了一种过硫酸盐阴极型微生物脱盐燃料电池 (MDCs) 的基础上, 系统研究了过硫酸盐阴极型 MDCs 降解 AYR 的动力学及机理. 分别探究了阴极初始 pH 值、过硫酸盐 (PDS) 投加量、共存阴离子和有机物等环境因素对 AYR 降解动力学的影响, 同时分析了 AYR 的降解产物与降解机理. 结果表明, 与单独 MDCs 和单独 PDS 相比, 过硫酸盐阴极型 MDCs 能够快速高效地降解 AYR, AYR 的降解过程符合拟一级反应动力学模型. 在 pH=3 和 PDS 投加量为 1 mmol·L<sup>-1</sup> 时, AYR 的降解速率常数 ( $K_{obs}$ ) 最高; 共存的阴离子对 AYR 的降解存在不同程度的促进或抑制效果; 有机物腐殖酸及牛血清蛋白均抑制 AYR 的氧化降解. 反应 120 min 后, 阴极反应液的 TOC 得到部分去除, AYR 的主要降解机理包括偶氮键断裂、脱羧、苯环断裂及脱氮等多步反应.

**关键词** 茜素黄 R, 过硫酸盐, 微生物脱盐燃料电池, 动力学, 降解机理.

**中图分类号** X-1; O6 **文献标识码** A

## Degradation of alizarin yellow R using persulfate- cathode microbial desalination fuel cell

YANG Huiting<sup>1</sup> LU Xian<sup>1,2</sup> \*\* MIN Junjie<sup>1</sup> XIANG Tao<sup>1</sup> QU Hui<sup>1</sup>  
XING Yunqing<sup>1</sup> ZHANG Yinjiang<sup>1</sup>

(1. College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

**Abstract** Alizarin yellow R (AYR) is a commonly used anionic azo dye. The long-term presence of AYR in the aquatic environment poses a potential threat to ecosystems and human health. In this paper, on the basis of constructing a persulfate-cathode microbial desalination fuel cell (MDCs), the kinetics and mechanism of AYR degradation by persulfate-cathode MDCs were systematically investigated. The effects of environmental factors such as initial cathode pH, PDS dosage, coexisting anions, and organic matter on the kinetics of AYR degradation were investigated. Meanwhile the degradation products and mechanism of AYR were studied. The results demonstrated that persulfate-

2023 年 6 月 1 日收稿 (Received: June 1, 2023).

\* 国家自然科学基金青年基金 (52000128), 上海高校青年教师培养资助计划 (ZZHY21035) 和上海市青年科技英才扬帆计划 (2019YF1990) 资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (52000128), the Shanghai University Youth Teacher Training Assistance Program (ZZHY21035) and the Shanghai Youth Science and Technology Talent Sailing Program (2019YF1990).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: xlu@shou.edu.cn

cathode MDCs can degrade AYR quickly and effectively compared with MDCs alone and PDS alone. The AYR degradation process followed pseudo first order reaction kinetics model. The degradation rate ( $K_{\text{obs}}$ ) of AYR was highest with the pH=3 and 1 mmol·L<sup>-1</sup> PDS dosage respectively. The coexisting anions had varying degrees of promoting or inhibiting effects on the degradation of AYR. Both organic humic acid and bovine serum protein inhibited the oxidative degradation of AYR. After 120 minutes of reaction, TOC was partially removed in the cathodic reaction solution, and multi-step reactions like azo bond breaking, decarboxylation, benzene ring breaking, and denitrification were the key mechanisms of AYR degradation.

**Keywords** alizarin yellow R, persulfate, microbial desalination fuel cell, kinetics, degradation mechanism.

茜素黄 R (alizarin yellow R, AYR), 又名 5-(4-硝基苯基偶氮)水杨酸, 是一种水杨酸衍生物, 属于水溶性阴离子偶氮类染料<sup>[1]</sup>. AYR 被广泛用于化学检查中的 pH 指示剂和生物染色剂<sup>[2]</sup>. 由于其复杂的芳香族结构, 稳定性强, 降解难度大<sup>[3]</sup>. AYR 降解过程中易形成二次污染物和有毒污泥, 其在有氧和厌氧条件下都不可生物降解, 传统废水处理工艺较难去除 AYR<sup>[4]</sup>. 此外, AYR 具有很高的毒性和致癌性, 对生态系统和人类健康存在不利影响<sup>[1]</sup>. 因此, 亟需找到一种能够高效去除水中 AYR 的技术.

迄今为止, 吸附<sup>[5]</sup>、混凝<sup>[6]</sup>、膜过滤<sup>[7]</sup>、沉淀<sup>[8]</sup>和电化学处理<sup>[9]</sup>等已被证实能有效降解茜素染料, 但对于 AYR 的去除鲜有报道. 近年来, 基于硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>-·</sup>)的过硫酸盐(persulfate, PS)高级氧化技术(Sulfate radical-based advanced oxidation processes, SR-AOPs)得到快速发展, 与传统 AOPs 相比, SR-AOPs 可产生选择性更高、半衰期更长的 SO<sub>4</sub><sup>-·</sup><sup>[10]</sup>. PS 不仅可以直接氧化降解污染物, 还能够活化产生多种自由基<sup>[11]</sup>, PS 包括过一硫酸盐(Permonosulphate, PMS)和过二硫酸盐(Peroxodisulphates, PDS), PDS 较 PMS 更稳定. 与·OH 相比, SO<sub>4</sub><sup>-·</sup>的氧化还原电位更高, 即:  $E_0(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-})=2.60\text{—}3.10 \text{ V}_{\text{NHE}} > E_0(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-)=1.90\text{—}2.70 \text{ V}_{\text{NHE}}$ . SR-AOPs 优于传统 AOPs<sup>[12]</sup>, 具体表现如下: (1)更高的自由基生成率<sup>[13]</sup>; (2)激活的方法更广泛<sup>[14]</sup>; (3)PDS 运输和储存成本低廉<sup>[15]</sup>.

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFCs)作为一种生物自发电装置受到广泛关注, 常见的 MFCs 是由阳极室和阴极室组成, 中间由质子交换膜(PEM)隔开<sup>[16]</sup>. 在阳极室微生物氧化有机物产生电子和质子; 质子穿过 PEM, 而电子通过外部电路到达阴极室, 从而形成完整的电回路<sup>[17]</sup>. MFCs 处理含有偶氮染料的废水, 是一种同时进行废水处理和能源生产的新兴技术. Liu 等<sup>[18]</sup>使用偶氮染料作为 MFCs 的阴极电子受体, 实验结果表明, 在 pH 为 3.0 时, 甲基橙(MO)、橙 I 和橙 II 等偶氮染料均可在被成功降解. Li 等<sup>[19]</sup>对 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液的 MFCs 性能进行了评价, 并与 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液进行了比较, 结果表明, PDS 具有独特的自 pH 调节能力, 可作为一种有效的阴极电子受体. Wang 等<sup>[20]</sup>提出了一种在双室 MFCs 中投加 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Fe<sup>2+</sup>体系作为新型阴极试剂, 可有效提高阴极电位, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Fe<sup>2+</sup>物质的量比为 2:1 的 MFC 性能最佳. 综上所述, MFCs 是一种有效的去除偶氮类染料的方式.

微生物脱盐燃料电池(microbial desalination fuel cells, MDCs)是在 MFC 的基础上发展演变而来, 在阳极室与阴极室之间增加脱盐室, 进行海水淡化<sup>[21]</sup>. MDCs 使用阴阳离子交换膜取代 PEM, 成本降低<sup>[22]</sup>. 目前, 使用 PDS 作为阴极电子受体与 MDCs 结合去除偶氮染料的报道较少. 本研究构建一个四室的 MDCs, 在阳极室和脱盐室中间增加缓冲室, 阳极室产生的 H<sup>+</sup>及脱盐室中的 Cl<sup>-</sup>进入缓冲室, 避免阳极室 pH 失衡, 影响阳极微生物活性. 以 PDS 为阴极电子受体, 提高 AYR 的脱色效率, 同时达到去除阳极污染物及脱盐产电四位一体的效果. 本研究以 AYR 作为研究对象, 对比了单独 MDCs、单独 PDS 以及过硫酸盐阴极型 MDCs 去除水中 AYR 的效果, 考察了不同溶液 pH、PDS 投加量、不同浓度共存阴离子以及有机物对降解效果的影响, 通过 LC-MS 检测结果分析了该工艺降解 AYR 的反应机理.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

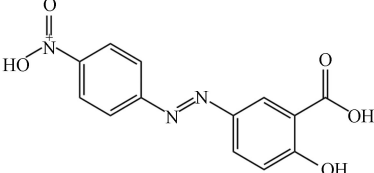
### 1.1 药品和材料

茜素黄 R(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)购自麦克林生化科技(上海)股份有限公司(表 1). 过硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、

NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、KBr、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH、黄腐酸(FA)和牛血清蛋白(BSA)购自阿拉丁生化科技(上海)股份有限公司. 甲醇、叔丁醇、糠醇(HPLC 级, 纯度≥99.9%)购自麦克林生化科技(上海)股份有限公司. 其他所有化学品都是分析级及以上, 购自国药控股化学试剂有限公司. 阴离子交换膜(中国绿合有限公司, Grion0011 V, 横截面积 100 cm<sup>2</sup>)、碳毡电极(B1B 无防水层, 50 mm×50 mm, E-Tech 公司).

表 1 茜素黄 R 的物化性质

Table 1 Physical and chemical properties of alizarin yellow R

名称 Compounds	分子结构 Molecular structure	CAS	分子量 Molecular weight	溶解性 Solubility
茜素黄 R		2243-76-7	287.20	溶于水和乙醇

## 1.2 装置的启动与运行

本研究采用 MDCs 四室构型, 利用有机玻璃板制成密封的容器, 尺寸为 20 cm×10 cm×10 cm, 阳极室、脱盐室及阴极室的有效容量均为 200 mL, 缓冲室有效容积为 100 mL, 顶部均设有进出水口, 如图 1 所示. 阳极室使用的活性污泥取自于上海临港污水处理厂的二沉池, 进行驯化培养 2 周后投入使用. 过硫酸盐阴极型 MDCs 反应装置于(25±2)℃ 室温下启动和运行, 根据徐成龙等<sup>[23]</sup>的研究, 经过阳极体积换算, 以 100 mg·L<sup>-1</sup> COD 的葡萄糖培养基作为阳极的底物浓度, 脱盐室使用 15 g·L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液, 缓冲室中小球藻的藻密度为 2×10<sup>7</sup>—3×10<sup>7</sup> 个·L<sup>-1</sup>. 通过向 200 mL 含有 AYR(10 mg·L<sup>-1</sup>) 反应溶液中加入一定剂量的过硫酸钠溶液, 按预定的时间间隔进行取样, 样品分析前, 用甲醇进行淬灭. 随后进行 AYR 测定和降解产物分析. 所有测试均重复两次, 数据图中的误差棒代表两次实验结果的标准偏差.

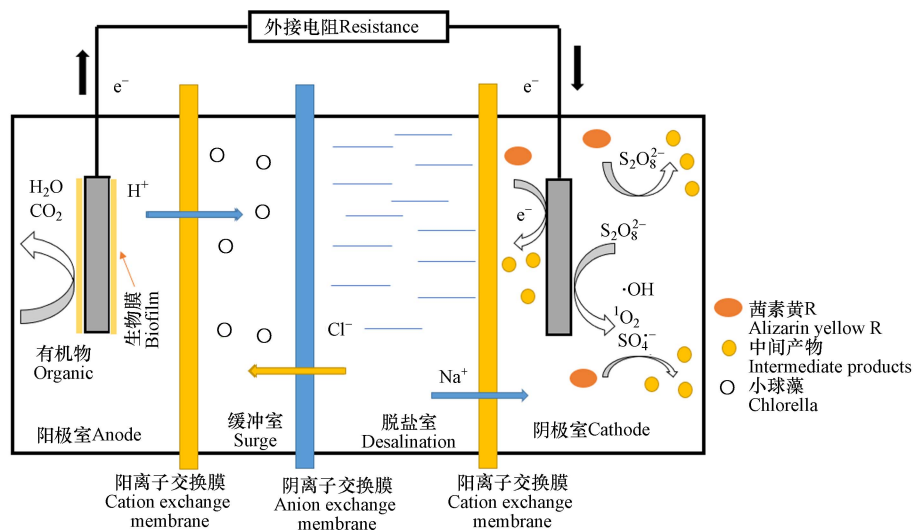


图 1 过硫酸盐阴极型 MDCs 装置示意图

Fig.1 Persulfate cathode type MDCs device diagram

## 1.3 分析方法

AYR 的浓度采用使用 UV-2100 紫外可见分光光度计于  $\lambda=374$  nm 处测定吸光度. 采用总有机碳分析仪(TOC-LCPN, 日本岛津)测定样品 TOC 的值. FA 和 BSA 的三维荧光采用日立公司 F-2700 型荧光分光光度仪进行测定, 其中激发波长为 250—600 nm, 发射波长为 220—550 nm, 扫描间距均为 5 nm, 其扫描速率为 1200 nm·min<sup>-1</sup>. 本研究以甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)和糠醇(FFA)等 3 种不同的溶剂为淬灭剂. 使用电化学工作站(CHI660E, 上海市辰华仪器有限公司)在 0.2 V·s<sup>-1</sup> 的扫描速度下测得电池的循环伏安曲线, 在 0.1 V·s<sup>-1</sup> 的扫描速度下直接测得电池的线性伏安曲线. 将 20 mmol·L<sup>-1</sup> 的 MeOH、TBA 和 FFA 等分别加入到 200 mL 的反应体系中, 通过考察 MeOH、TBA 和 FFA 对偶氮染料

去除率的影响,间接推断出过硫酸盐阴极型 MDCs 体系中的自由基种类. LC-MS 的流动相为水和甲醇,使用梯度洗脱:在 15 min 中,甲醇从 10% 升到 100%,并且维持 10 min,流速为  $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,采用流动注射进样速率为  $0.3 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,ESI 源,正离子模式,质荷比扫描范围为 50—400.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 过硫酸盐阴极型 MDCs 的电池性能

在过硫酸盐阴极型 MDCs 启动后,以间歇性模式运转,当电压下降到 500 mV 以下时,更换阳极底物溶液.在进行了 2 周的培育之后,电压最大值可达到 1310 mV,为传统 MDCs 的两倍,分析原因有两个方面因素,一方面是因为阴极以 PDS 作为 MDCs 的电子受体,极大地提高了阴极的电极电势,与 Li 等<sup>[19]</sup>的研究结果较一致;另一方面,缓冲室的存在有效改善了阳极 pH 失衡的情况.

从图 2(a)可看出,阴极投加 PDS 后的循环伏安曲线,氧化还原峰增加,氧化还原峰越明显,说明电极表面电化学反应阻力越小,阳极的极化内阻也就越小<sup>[24]</sup>.图 2(b)在  $-1.5\text{—}1.5 \text{ V}$ (vs.SHE)的扫描电压范围内,不同阴极得到的电流密度高低顺序如下:纯水+PDS $\approx$ 纯水>AYR+PDS>AYR,随着电流从正往负,促进氧化还原反应的过电位逐渐升高,电流密度也逐渐增大,电流密度越高,说明其氧化还原特性越强<sup>[25]</sup>,MDC 中不同阴极组分的氧化还原能力的高低顺序依次为:纯水+PDS $\approx$ 纯水>AYR+PDS>AYR.即在 MDCs 的阴极投加 PDS 有利于阴极室中的氧化还原反应的进行,因此,AYR 的氧化降解研究采用过硫酸盐阴极型 MDCs 展开.

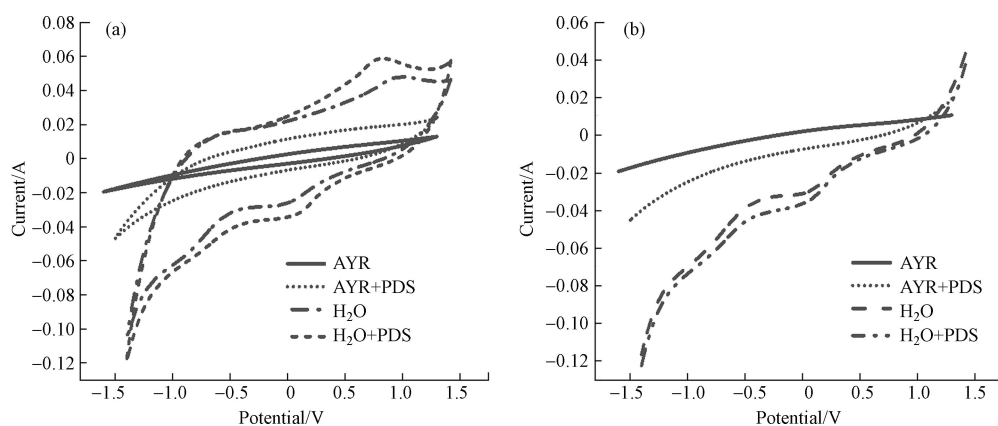


图 2 (a)不同阴极电子受体的 CV 图和(b)不同阴极电子受体的 LSV 图

Fig.2 (a)CV plots of different cathode electron acceptors and(b)LSV plots of different cathode electron acceptors

### 2.2 AYR 的降解动力学

#### 2.2.1 不同反应体系 AYR 的降解效果

实验控制 AYR 浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的初始浓度为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应体系的初始 pH 值为  $3.00\pm 0.02$ ,温度为  $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ ,图 3 比较了 AYR 在单独 MDCs、单独 PDS 及过硫酸盐阴极型 MDCs 工艺下的降解效果.

使用拟一级动力学反应模型,拟合过硫酸盐阴极型 MDCs 降解 AYR 的浓度变化,AYR 的浓度和时间比值的对数有较好的线性关系,构建了 AYR 降解的动力学模型,如图 3 所示.单独使用 MDCs,单独使用 PDS,以及过硫酸盐阴极型 MDCs 都遵循拟一级动力学模型(式 1).单独 PDS 对 AYR 的降解效果较差仅为 17.6%,单独 MDCs 有较好的降解作用,去除率可达 59.11%,过硫酸盐阴极型 MDCs 去除率为 72.54%,表现出明显的协同增效作用,根据协同效应计算结果(式 2),可以得到过硫酸盐阴极型 MDCs 对 AYR 的协同效应为 1.27. AYR 在 3 个不同反应中的降解速率  $k_{\text{obs}}$  值分别为  $0.0112 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.0077 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.0012 \text{ min}^{-1}$ ,过硫酸盐阴极型 MDCs 降解 AYR 的速率最快,分别为单独 MDCs 和单独 PDS 的 1.46 倍和 9.3 倍.



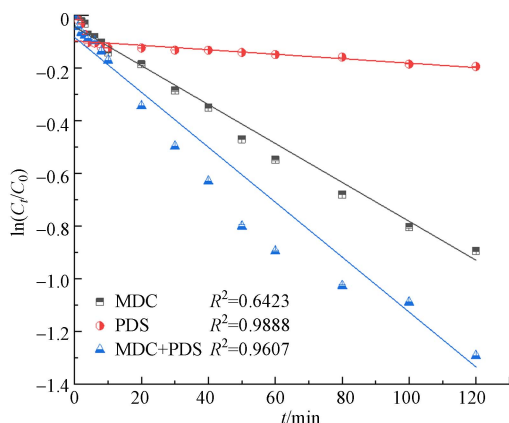


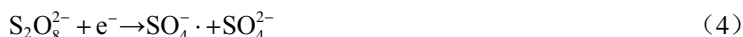
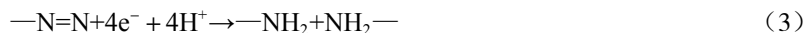
图3 不同体系下 AYR 的降解效果

Fig.3 Degradation effect of AYR in different systems

单独 MDCs、单独 PDS 与过硫酸盐阴极型 MDCs 处理效果存在显著差异,其原因在于高氧化还原电位的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的作用.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  加入反应体系后,会产生氧化还原电位为 2.01 V 的  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,可对部分 AYR 直接降解<sup>[26]</sup>. MDCs 体系去除 AYR 的机理是因为部分 AYR 得到电子,发生还原反应实现脱色. MDCs 体系中阳极传递过来的电子,直接与 AYR 发生反应,断裂偶氮键(式 3). 过硫酸盐阴极型 MDCs 体系对 AYR 协同效应是因为阴极中电子受体变为  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,在该体系中不仅存在部分 AYR 得到电子断裂偶氮键和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  自身的氧化作用,还因为  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  得到电子还原产生强氧化性的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  等自由基(式 4).  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化还原电位较高且稳定性较强,可有效降解 AYR.

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{\text{obs}} t \quad (1)$$

$$\text{synergy index} = \frac{K_{\text{PS-MDCs}}}{K_{\text{PS}} + K_{\text{MDCs}}} \quad (2)$$



为进一步探明不同体系对 AYR 的降解产生差异的原因,通过自由基淬灭实验和电子顺磁共振(EPR)确定过硫酸盐阴极型 MDCs 中的自由基种类. 由于 SR-AOPs 会产生高活性自由基,如羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、硫酸盐自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )和单线态氧( $^1\text{O}_2$ )<sup>[27]</sup>,因此在去除有机污染方面效率高且易于实施. 本研究分别选择甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)来淬灭  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  以及  $^1\text{O}_2$ <sup>[28]</sup>,结果如图 4(a)所示. 淬灭实验证明了过硫酸盐阴极型 MDCs 体系中存在  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  以及  $^1\text{O}_2$ . EPR 进一步验证过硫酸盐阴极型 MDCs 中的自由基种类,如图 4(b)所示.

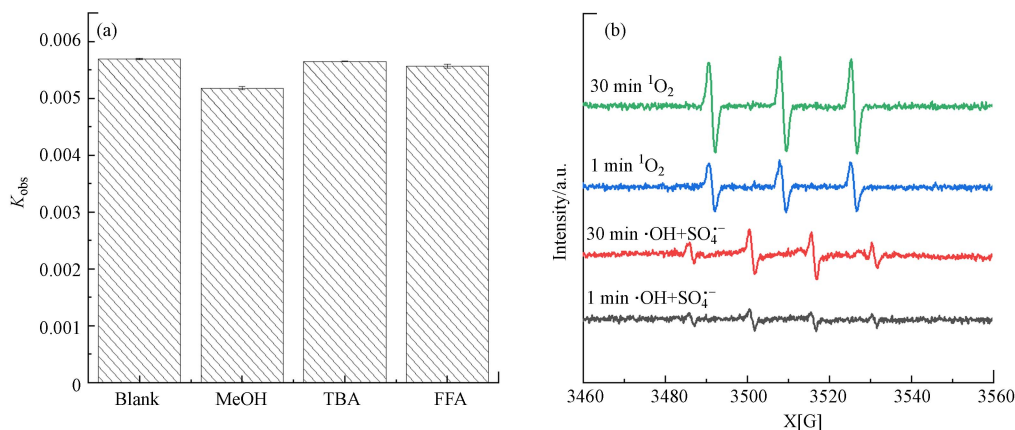


图4 过硫酸盐阴极型 MDCs 体系中的自由基种类

(a) 自由基淬灭实验; (b) EPR 谱图

Fig.4 Free radical species of persulfate cathode MDCs system

(a) free radical quenching experiment, (b) EPR spectrogram

谱图中存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 以及 $^1\text{O}_2$ 的峰,且自由基峰强随时间增长呈增加趋势.这表明在反应过程中产生了 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 以及 $^1\text{O}_2$ ,同时,反应后期存在的自由基量更大、更活跃.与淬灭实验结果基本一致.

### 2.2.2 溶液初始 pH 的影响

控制 AYR 的初始浓度为  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的初始浓度为  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 温度  $(25\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ , 初始 pH 通过  $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$  和  $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$  调节, 分别调节 pH 值为 3.0、5.0、7.0、9.0, 研究了不同初始 pH 值对 AYR 去除率的影响. 初始 pH 值对 AYR 的降解的影响如图 5(a) 所示, 降解速率常数  $K_{\text{obs}}$  变化如图 5(b) 所示. 120 min 后, 在 pH=3、pH=5、pH=7 和 pH=9 条件下, AYR 的降解效率分别达到 72.54%、13.17%、11.19% 和 7.13%. 其一级反应速率常数为  $0.01125\text{ min}^{-1}$ 、 $0.0011\text{ min}^{-1}$ 、 $0.0005\text{ min}^{-1}$ 、 $0.00085\text{ min}^{-1}$ . 可以看出, pH=3 时 AYR 降解效果最好, 反应速率最快.

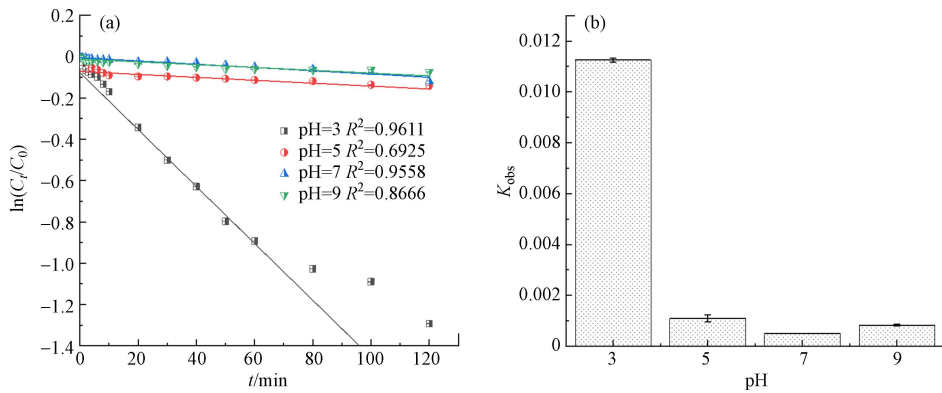


图 5 AYR 在不同 pH 下的降解效果(a)线性拟合图(b)pH 对反应速率的影响

Fig.5 Degradation effect of AYR at different pH (a) linear fitting diagram (b) the influence of pH on reaction rate

从图 5 可以看出, 中性及碱性条件不利于 AYR 的氧化降解, 酸性条件有利于反应进行, 强酸条件下效果最好. 研究表明<sup>[29]</sup>, 水中溶解氧的含量随着 pH 的降低会下降, 与 PDS 竞争电子的氧气含量降低, PDS 可以得到更多的电子生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 进而提高 AYR 去除率. 反应过程如式(5)和式(6)所示.



### 2.2.3 PDS 投加量的影响

PDS 是过硫酸盐阴极型 MDCs 中生成自由基的主要物质, 因此, PDS 的投加量在 AYR 的降解中发挥着重要的作用. 为了探究过硫酸盐阴极型 MDCs 组合工艺中 PDS 浓度对 AYR 降解的影响, 通过投加不同浓度的 PDS, 使得电池阴极室溶液中氧化剂的浓度分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 实验的 AYR 的初始浓度为  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3.0\pm 0.02$ , 温度为  $(25\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ , PDS 投加量对 AYR 降解的影响如图 6(a) 所示, 其降解速率常数  $K_{\text{obs}}$  变化如图 6(b) 所示.

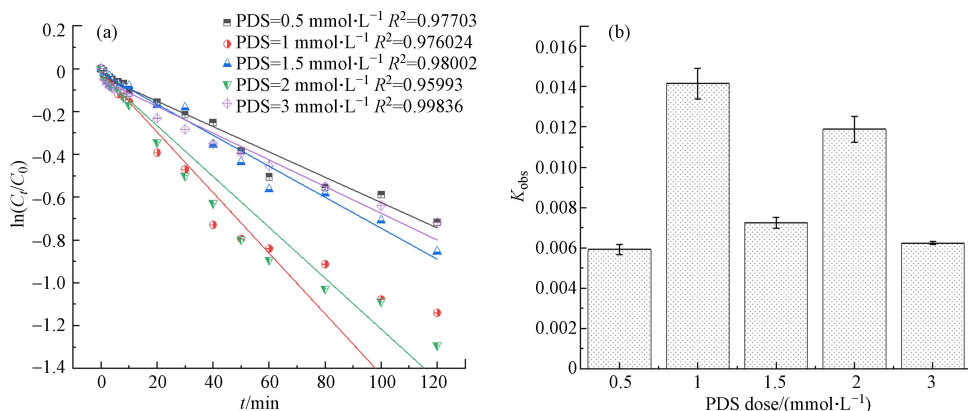
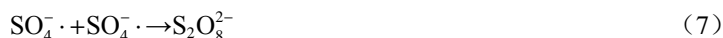


图 6 AYR 在不同 PDS 浓度下的降解效果(a)线性拟合图及(b)PDS 浓度对反应速率的影响

Fig.6 Degradation effect of AYR at different PDS concentrations (a) linear fitting diagram and (b) the influence of PDS concentrations on reaction rate

从图 6(a)可以看出,不同剂量的过硫酸盐对 AYR 的去除效率产生较大影响.已有研究发现<sup>[30]</sup>,增大 PDS 的浓度可以提高阴极电极电位,加快电子传递速率,进而加速了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的生成. AYR 的去除率在 PDS 浓度为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时最高.随着 PDS 浓度的增加,其生成的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  浓度逐渐增加,AYR 所接触的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  增多,AYR 去除率随之升高.然而,在较高的 PDS 浓度情况下,活化生成的大量自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$  为主)会在很短的时间内相互湮灭<sup>[31]</sup>.因此,当 PDS 浓度过高时,一方面过量的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  会发生自淬灭反应(式 7),另一方面,过量的 PDS 会消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式 8),进而抑制 AYR 的去除.



如图 6(b)所示,当 PDS 浓度为  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $K_{\text{obs}}$  为  $0.01415 \text{ min}^{-1}$ , PDS 浓度为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时其  $K_{\text{obs}}$  为  $0.01188 \text{ min}^{-1}$ .可以发现 PDS 浓度为  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,AYR 的降解速率常数最高.

#### 2.2.4 共存阴离子的影响

在染料的制备和使用的过程中,由于存在着大量的无机盐,造成了染料废水组分的复杂性,给其治理增加了难度,研究表明,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等共存阴离子对过硫酸盐阴极型 MDC 去除有机污染物存在不同程度的影响<sup>[32]</sup>,探究共存阴离子对 AYR 去除效果的影响具有重要意义.实验设置 AYR 初始浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,PDS 投加量为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,初始 pH 为  $3.00\pm 0.02$ ,温度为  $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ .向体系中投加不同浓度的无机阴离子 ( $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ),考察其对过硫酸盐阴极型 MDCs 降解 AYR 的影响.

由图 7 可以看出,当  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  无机阴离子的含量为  $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,AYR 的去除率分别为 61.60%、52.85%、67.04% 和 63.59%.随着  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  浓度的增加,AYR 的去除均呈现先促进后抑制的作用.在本研究中,较低浓度的  $\text{Cl}^-$  对 AYR 的降解有促进作用,其原因在于,  $\text{Cl}^-$  在水中可以提高其导电率,提高  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的产率,从而加速其对 AYR 的降解.高浓度的  $\text{Cl}^-$  抑制 AYR 的去除,这与去除耐酸大红 4BS 的<sup>[33]</sup>研究相吻合,这是由于  $\text{Cl}^-$  会消耗体系中  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式 9),从而对污染物的降解产生影响.  $\text{NO}_3^-$  同理,  $\text{NO}_3^-$  消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  转化为  $\text{NO}_3^{\cdot}$ (式 10).

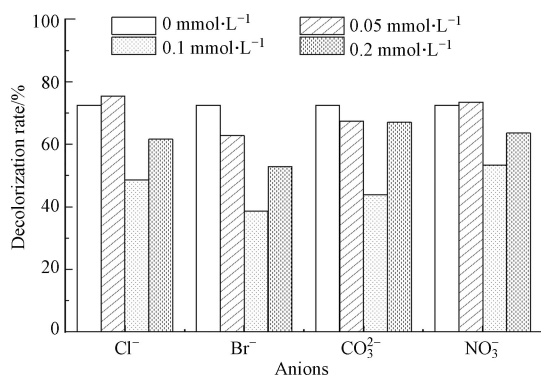


图 7 AYR 在不同阴离子下的降解效果

Fig.7 Degradation effect of AYR under different anions

反应体系中共存的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Br}^-$  对 AYR 去除率呈现先抑制后促进,但整体表现为抑制.这是因为  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Br}^-$  会和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应,  $\text{CO}_3^{2-}$  会消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 转化为  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ , 如式 (11), 降低过硫酸盐阴极型 MDCs 体系内  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  浓度,进而影响 AYR 降解<sup>[35]</sup>.  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  是比  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{HO}\cdot$  更具选择性的氧化剂,  $\text{CO}_3^{2-}$  超过一定浓度后,会大量消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{HO}\cdot$  生成更多的  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ <sup>[36]</sup>.  $\text{Br}^-$  可能会清除  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  以产生反应活性更小的溴自由基(式 12),进而影响 AYR 降解.有研究表明<sup>[37]</sup>UV/PDS 降解二溴代乙酰胺中溴原子向溴酸盐转化率高达 100%,随着  $\text{Br}^-$  投加量的增加,  $\text{Br}^-$  可与溴自由基进一步反应生成中间体  $\text{HOBr/OBr}^-$  及溴酸盐等物质,进而降低了对  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的消耗.





### 2.2.5 有机物的影响

因为真实水体的组成更加复杂,为了探索天然有机物(NOM)对过硫酸盐阴极 MDCs 处理 AYR 的降解的影响,本研究选择了以腐殖酸为代表的天然有机质,其中黄腐酸(FA)是其中的重要组分,其含有羰基、羧酸、苯酚和羟基等,由于这些基团会争夺自由基,可能会阻碍 AYR 的去除.实验设置 AYR 的浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应体系初始 pH 值为  $3.00\pm 0.02$ ,PDS 的初始浓度为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,温度为  $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ ,图 8(a)显示了不同浓度的 FA 对 AYR 降解的影响.从图 8(a)可见,AYR 的降解效率随水中 FA 浓度的增加而有所降低, $K_{\text{obs}}$  由  $0.05 \text{ min}^{-1}$  下降至  $0.0025 \text{ min}^{-1}$ .

本研究以牛血清蛋白(BSA)为水中蛋白质的代表,对其在不同浓度下对 AYR 降解的影响进行了研究,如图 8(b)所示.实验考察了 AYR 的初始浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,PDS 的初始浓度为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,牛血清蛋白投加量对 AYR 的降解效果呈现抑制作用.BSA 浓度为  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时抑制效果最显著, $K_{\text{obs}}$  从  $0.0112 \text{ min}^{-1}$  下降至  $0.0036 \text{ min}^{-1}$ .

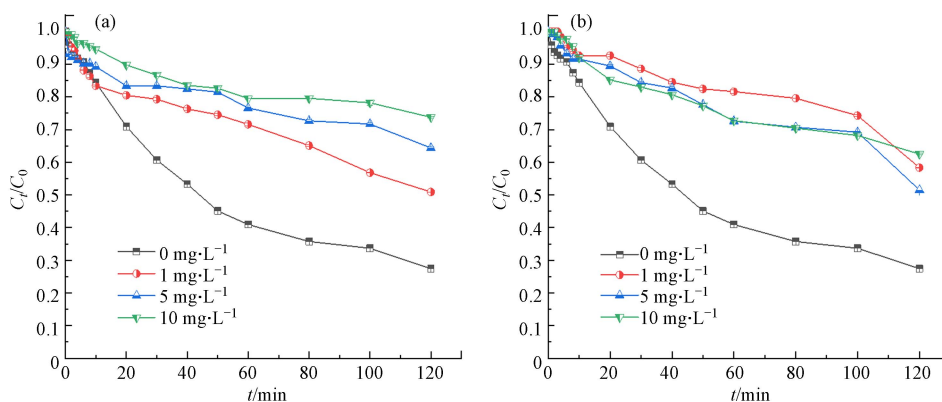
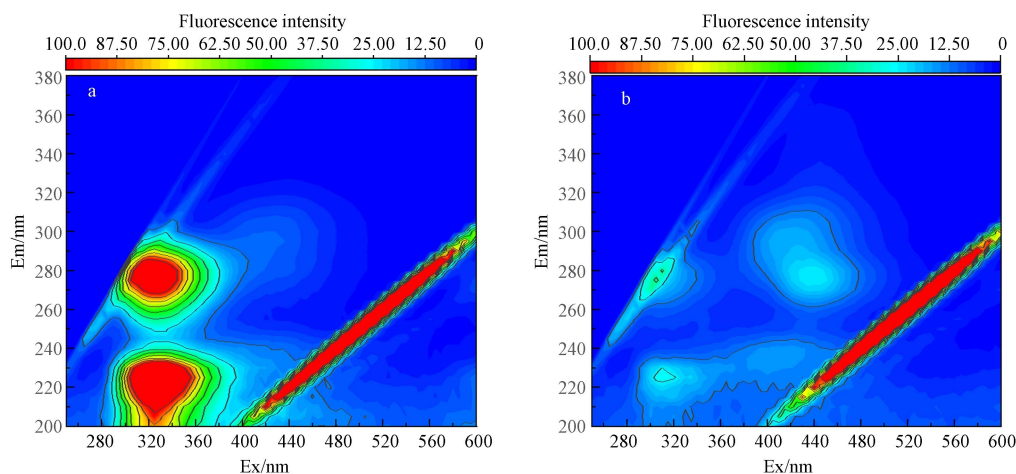


图 8 AYR 在不同天然有机物下的降解效果(a)黄腐酸(b)牛血清蛋白

Fig.8 Degradation effect of AYR under different natural organic compounds (a) humic acid (b) bovine serum protein

由于 AYR 基本没有荧光强度,而 FA 和 BSA 的荧光强度较显著,分别对含 AYR+BSA 及 AYR+FA 两种水样氧化前后分别进行了 3D-Fluorescence.从图 9 可以看出,FA、BSA 均有显著的荧光变化.在加入 PDS 后 5 min,荧光强度会大幅度地降低,因此,过硫酸盐阴极型 MDCs 可以很好地去除水中的 FA 和 BSA,这也说明了 FA 和 BSA 与 AYR 之间存在着争夺自由基的竞争关系.





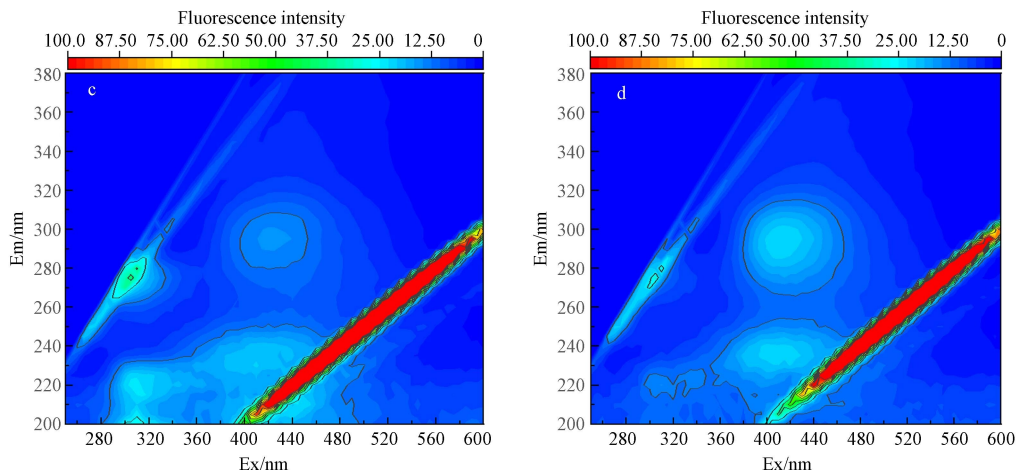


图9 三维荧光图

(a)、(b)分别为 AYR+BSA 氧化前后, (c)、(d)分别为 AYR+FA 氧化前后

Fig.9 Three-dimensional fluorescence spectroscopy

(a) and (b) are before and after AYR+BSA oxidation, respectively, and (c) and (d) are before and after AYR+FA oxidation, respectively

## 2.3 AYR 的降解机理分析

### 2.3.1 TOC 去除

图 10 显示了过硫酸盐阴极型 MDCs 体系对 AYR 的 TOC 去除的影响. 结果显示, TOC 在反应时间的 20 min 基本没有变化, 60 min 时 TOC 去除率仅为 3.33%, 120 min 时反应液的 TOC 得到部分去除, TOC 去除率仍较低为 21.56%, 说明 AYR 在反应过程中的矿化程度较低, 随着反应的持续进行, AYR 在降解过程中转化成其他的有机副产物.

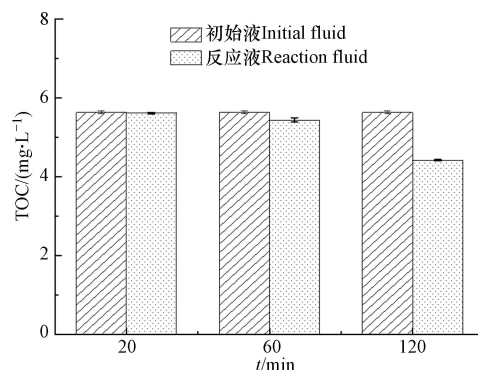


图 10 过硫酸盐阴极型 MDCs 体系降解 AYR 的总有机碳变化

Fig.10 Change of total organic carbon for AYR degradation by persulfate cathode type MDCs system

### 2.3.2 AYR 的降解路径分析

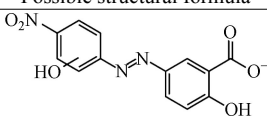
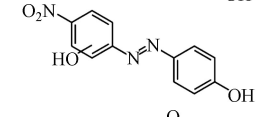
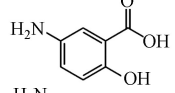
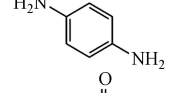
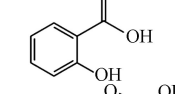
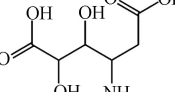
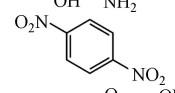
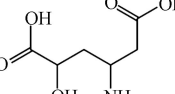
由 2.2.1 可知,  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  以及  $^1\text{O}_2$  在 AYR 的降解中起到一定的作用, 在过硫酸盐阴极型 MDCs 体系中, 通过 LC-MS 检测分析得出以下中间产物, 如表 2 所示.

表 2 AYR 降解中间产物分析

Table 2 Analysis of AYR degradation intermediates

分子式 Molecular formula	质荷比 Mass spectral (m/z)	可能结构式 Possible structural formula
$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$	287.05	
$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$	257.08	

续表 2

分子式 Molecular formula	质荷比 Mass spectral(m/z)	可能结构式 Possible structural formula
$C_{13}H_9N_3O_6$	303.04	
$C_{12}H_{10}N_3O_4$	272.06	
$C_7H_7NO_3$	153.04	
$C_6H_8N_2$	108.06	
$C_7H_6O_3$	138.03	
$C_6H_8NO_6$	193.06	
$C_6H_4N_2O_4$	168.02	
$C_6H_9NO_5$	177.06	

根据 AYR 的中间产物推测出降解路径如图 11 所示. 降解路径 1 是 AYR 发生取代反应, 生成  $m/z$  为 303 的  $C_{13}H_9N_3O_6$ , 然后在  $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot -}$  以及  $^1O_2$  的作用下发生脱羧反应, 生成  $m/z$  为 272 的  $C_{12}H_{10}N_3O_4$ , 最后矿化为  $CO_2$  和  $H_2O$ <sup>[38]</sup>.

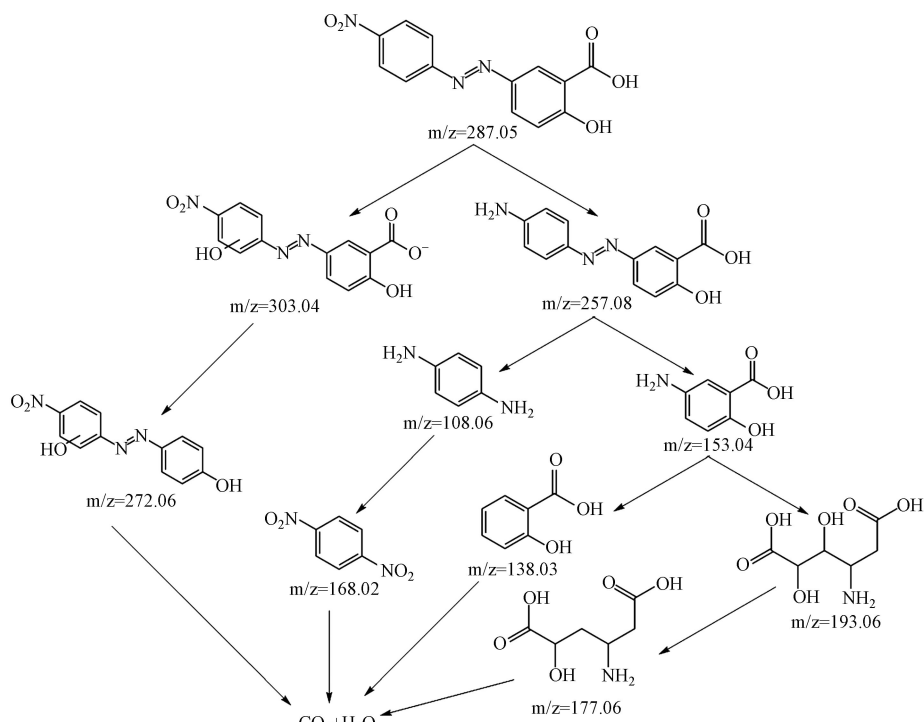


图 11 AYR 的降解路径

Fig.11 Degradation pathway of AYR

降解路径 2 较复杂, AYR 先发生还原反应  $m/z$  为 257 的  $C_{13}H_9N_3O_3$ , 在  $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot-}$  以及  $^1O_2$  的作用下断裂偶氮键, 生成  $m/z$  为 108 的  $C_6H_8N_2$  和  $m/z$  为 153 的  $C_7H_7NO_3$ ,  $C_6H_8N_2$  发生氧化反应生成  $m/z$  为 168 的  $C_6H_4N_2O_4$ , 最后矿化为  $CO_2$  和  $H_2O$ ;  $C_7H_7NO_3$  通过断裂苯环、脱氮等逐步被氧化降解, 最后生成  $CO_2$  和  $H_2O$ <sup>[39]</sup>.

为了进一步探究 AYR 的降解机理, 采用基于密度泛函理论(DFT)的福井函数( $f^0$ )预测自由基攻击位点. 通过 Gaussian 09W 软件在 b3lyp/6—31+G(d, p)理论水平上进行了 AYR 的几何优化计算, 并使用了基于自然键轨道(NPA)分析的电子自旋密度; Multiwfn 软件对福井函数( $f^0$ )进行分析<sup>[40]</sup>, 并根据  $f^0$  数值验证自由基攻击 AYR 分子的区域选择性, 如图 12 所示. 自由基总是倾向攻击  $f^0$  值较高的反应位点<sup>[41]</sup>, 根据表 3, N15( $f^0 = 0.1273$ )、N16( $f^0 = 0.1192$ )、O21( $f^0 = 0.0628$ )和 O20( $f^0 = 0.0624$ )位置显示较高的  $f^0$  值, 这表明这些位点可能受到活性物质的攻击, 也就是说自由基会首先攻击碳氮双键和硝基, 这与 LC-MS 产物分析得出的结论一致. 综上所述, AYR 的主要降解机理包括偶氮键断裂、脱羧、苯环断裂及脱氮等多步反应.

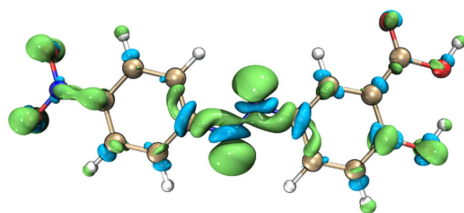


图 12 AYR 的福井函数( $f^0$ )等值面分布图

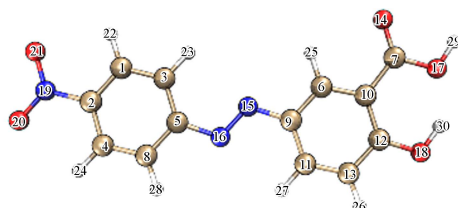
Fig.12 Isosurface distribution map of the Fukui function ( $f^0$ ) for AYR

表 3 不同电子状态下 AYR 的 Natural Population Analysis(NPA)电荷分布和计算的福井指数( $f^0$ )水平

Table 3 NPA charge distribution on AYR at different electron state and calculated Fukui index ( $f^0$ ) levels

原子 Atom	序号 Number	$q_N$	$q_{N+1}$	$q_{N-1}$	$f^0$	AYR
N	15	-0.0544	-0.1456	0.109	0.1273	
N	16	-0.0723	-0.142	0.0963	0.1192	
O	21	-0.2092	-0.2929	-0.1672	0.0628	
O	20	-0.2101	-0.2937	-0.1689	0.0624	
O	18	-0.1803	-0.2204	-0.1321	0.0442	
C	12	0.105	0.0603	0.1415	0.0406	
C	2	0.0303	-0.0092	0.0647	0.0369	
C	4	-0.0258	-0.0651	0.0008	0.033	
C	13	-0.0476	-0.0746	-0.009	0.0328	
C	1	-0.0248	-0.0559	0.0032	0.0295	
C	8	-0.029	-0.0641	-0.006	0.029	
O	14	-0.2708	-0.2972	-0.2412	0.028	
C	6	-0.0125	-0.0413	0.0123	0.0268	
C	3	-0.031	-0.0653	-0.0135	0.0259	
N	19	0.2446	0.2024	0.2538	0.0257	
H	28	0.0559	0.035	0.0835	0.0243	
C	11	-0.0166	-0.0485	-0.0014	0.0236	
C	10	-0.0429	-0.0624	-0.0166	0.0229	
H	22	0.0572	0.036	0.0794	0.0217	
H	24	0.0575	0.0342	0.0776	0.0217	
C	5	0.0398	0.0094	0.0518	0.0212	

续表 3

原子 Atom	序号 Number	$q_N$	$q_{N+1}$	$q_{N-1}$	$f^e$	AYR
H	26	0.0537	0.0308	0.0708	0.02	
H	23	0.0492	0.0293	0.0627	0.0167	
H	29	0.2025	0.1869	0.2192	0.0162	
C	9	0.0156	0.0077	0.0396	0.016	
H	25	0.0562	0.0411	0.073	0.016	
H	27	0.0516	0.0352	0.0668	0.0158	
H	30	0.1486	0.1345	0.1644	0.015	
O	17	-0.1468	-0.1592	-0.1324	0.0134	
C	7	0.2063	0.1946	0.2174	0.0114	

### 3 结论(Conclusion)

(1) 与单独 MDC 和单独 PDS 氧化降解 AYR 相比, AYR 在过硫酸盐阴极型 MDCs 反应体系中的去除率可达 72.54%, 其反应速率常数最高, 分别为单独 MDCs 和单独 PDS 的 1.46 倍和 9.3 倍. 过硫酸盐阴极型 MDCs 可有效去除 AYR.

(2) 过硫酸盐阴极型 MDCs 体系去除 AYR 的最佳 pH 值为 3; 随着 PDS 投加量的逐渐增加 (0.5—3 mmol·L<sup>-1</sup>), AYR 的降解速率在 PDS 剂量为 1 mmol·L<sup>-1</sup> 时达到最大; 反应体系中共存的阴离子 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对 AYR 的降解存在不同程度的促进或抑制作用; 天然有机物 FA 对 AYR 的降解具有较强的抑制效应, 而有机物牛血清蛋白 BSA 对 AYR 的去除存在抑制作用, 表现出先增大后减小的趋势.

(3) 经过 120 min 的降解反应, TOC 的去除率仍较低仅为 21.56%, 表明 AYR 氧化降解过程中产生了较多的中间产物; AYR 的主要降解机理包括偶氮键断裂、脱羧、苯环断裂及脱氮等多步反应.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] AHMED A, USMAN M, YU B, et al. Efficient photocatalytic degradation of toxic Alizarin yellow R dye from industrial wastewater using biosynthesized Fe nanoparticle and study of factors affecting the degradation rate[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology. B, Biology*, 2020, 202: 111682.
- [ 2 ] LI Z L, SUN K, CHEN F, et al. Efficient treatment of alizarin yellow R contained wastewater in an electrostimulated anaerobic-oxic integrated system[J]. *Environmental Research*, 2020, 185: 109403.
- [ 3 ] YADAV N G, CHAUDHARY L S, SAKHARE P A, et al. Impact of collected sunlight on ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for photocatalytic application[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 527: 289-297.
- [ 4 ] TAN H B, ZHANG Y B, LI B W, et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>-coated glass flat membrane and its photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(11): 17236-17244.
- [ 5 ] HADI P, GUO J X, BARFORD J, et al. Multilayer dye adsorption in activated carbons-facile approach to exploit vacant sites and interlayer charge interaction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(10): 5041-5049.
- [ 6 ] HADADI A, IMESSAOUDENE A, BOLLINGER J C, et al. Aleppo pine seeds (*Pinus halepensis* Mill. ) as a promising novel green coagulant for the removal of Congo red dye: Optimization via machine learning algorithm[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 331: 117286.
- [ 7 ] CUI Z X, TIAN S N, LIU X L, et al. Electrospinning preparation of TPU/TiO<sub>2</sub>/PANI fiber membrane with enhanced dye degradation and photocatalytic Cr(VI) reduction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 664: 131111.
- [ 8 ] KUMAR P, THAKUR N, KUMAR K, et al. Photodegradation of methyl orange dye by using *Azadirachta indica* and chemically mediated synthesized cobalt doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs through co-precipitation method[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023
- [ 9 ] VENKATESAN S, CHEN Y Y, TENG H, et al. Enhanced adsorption on TiO<sub>2</sub> photoelectrodes of dye-sensitized solar cells by electrochemical methods dye[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163959.
- [ 10 ] LIU H Z, BRUTON T A, DOYLE F M, et al. *in situ* chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by



- Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10330-10336.
- [11] FANG G D, WU W H, LIU C, et al. Activation of persulfate with vanadium species for PCBs degradation: A mechanistic study[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 202: 1-11.
- [12] 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.
- [13] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [14] LUTZE H V, BIRCHER S, RAPP I, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1673-1680.
- [15] GUERRA-RODRÍGUEZ S, RODRÍGUEZ E, SINGH D, et al. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review[J]. *Water*, 2018, 10(12): 1828.
- [16] MAHMOODI NASRABADI A, MOGHIMI M. Experimental investigation of factors affecting the micro microbial fuel cells' main outputs[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 564: 232871.
- [17] KOUAM IDA T, MANDAL B. Microbial fuel cell design, application and performance: A review[J]. *Materials Today:Proceedings*, 2023, 76: 88-94.
- [18] LIU L, LI F B, FENG C H, et al. Microbial fuel cell with an azo-dye-feeding cathode[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 85(1): 175-183.
- [19] LI J, FU Q, LIAO Q, et al. Persulfate: A self-activated cathodic electron acceptor for microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 269-274.
- [20] WANG Y, NIU C G, ZENG G M, et al. Microbial fuel cell using ferrous ion activated persulfate as a cathodic reactant[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(23): 15344-15351.
- [21] BORJAS Z, ESTEVE-NÚÑEZ A, ORTIZ J M. Strategies for merging microbial fuel cell technologies in water desalination processes: Start-up protocol and desalination efficiency assessment[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 519-528.
- [22] 张慧超. 生物阴极微生物脱盐燃料电池驱动电容法深度除盐性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- ZHANG H C. Biocathode microbial desalination cell driven capacitive deionization for salt water desalination[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [23] 徐成龙. 微生物脱盐电池性能优化及处理盐碱地淋洗水的实验研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
- XU C L. Performance optimization of microbial desalination cells and treatment of washing water in coastal saline-alkali soil[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020 (in Chinese).
- [24] 董容莉, 梁燃燃, 滕洪辉. 微生物燃料电池性能参数及其评价方法 [J]. *广州化工*, 2015, 43(4): 28-29,41.
- DONG R L, LIANG R R, TENG H H. The performance parameters of microbial fuel cell and their evaluation method[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015, 43(4): 28-29,41 (in Chinese).
- [25] 黎嘉仪, 骆海萍, 袁也, 等. 不同阴极对微生物燃料电池产电性能的影响比较 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3143-3148.
- LI J Y, LUO H P, YUAN Y, et al. Comparison in performance of microbial fuel cells using different cathodes[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(8): 3143-3148 (in Chinese).
- [26] 骆靖宇, 李学艳, 李青松, 等. 紫外活化过硫酸钠去除水体中的三氯卡班 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(9): 3324-3331.
- LUO J Y, LI X Y, LI Q S, et al. Degradation of triclocarban aqueous solution through UV irradiation-activated sodium persulfate process[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(9): 3324-3331 (in Chinese).
- [27] WANG X L, TONG Y P, FANG G D. Advances of single-atom catalysts for applications in persulfate-based advanced oxidation technologies[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2021, 34: 100757.
- [28] WANG M M, WANG Y F, LI Y C, et al. Persulfate oxidation of tetracycline, antibiotic resistant bacteria, and resistance genes activated by Fe doped biochar catalysts: Synergy of radical and non-radical processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142558.
- [29] CHEN W S, HUANG C P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate[J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 175-181.
- [30] 金春妮, 于辉, 刘明, 等. 利用过硫酸盐阴极型微生物燃料电池降解蒽醌染料活性艳蓝的研究 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2015, 45(4): 85-94.
- JIN C J, YU H, LIU M, et al. Decolorization of an anthraquinone dye reactive brilliant blue KN-R in microbial fuel cells using ferrous catalyzed persulfate[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2015, 45(4): 85-94 (in Chinese).
- [31] 冯俊生, 姚海祥, 蔡晨, 等. 微生物燃料电池电活化过硫酸盐降解甲基橙偶氮染料 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(5): 913-920.
- FENG J S, YAO H X, CAI C, et al. Microbial fuel cell electro-activated persulfate to degrade methyl orange azo dye[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(5): 913-920 (in Chinese).
- [32] HAN J, ZENG H Y, XU S, et al. Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2016, 527: 72-80.

- [33] 尹汉雄, 唐玉朝, 黄显怀, 等. 紫外光强化 Fe(II)-EDTA 活化过硫酸盐降解直接耐酸大红 4BS[J]. 环境科学研究, 2017, 30(7): 1105-1111.  
YIN H X, TANG Y C, HUANG X H, et al. Decolorization effect of direct fast scarlet 4BS by Fe (II)-EDTA activated peroxodisulfate under ultraviolet light[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(7): 1105-1111 (in Chinese).
- [34] FANG G D, DIONYSIOU D D, WANG Y, et al. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227/228: 394-401.
- [35] 毕晨, 施周, 周石庆, 等. EGCG 强化 Fe<sup>2+</sup>/过硫酸盐体系降解金橙 G 的研究 [J]. 中国环境科学, 2017, 37(10): 3722-3728.  
BI C, SHI Z, ZHOU S Q, et al. Degradation of orange G by Fe<sup>2+</sup>/peroxydisulfate system with enhance of EGCG[J]. China Environmental Science, 2017, 37(10): 3722-3728 (in Chinese).
- [36] 徐祥健. 基于羟基和硫酸根自由基的高级氧化技术降解有机污染物的研究 [D]. 武汉: 武汉大学, 2019.  
XU X J. Hydroxyl radical-and sulfate radical-based advanced oxidation processes for the removal of organic pollutants[D]. Wuhan: Wuhan University, 2019 (in Chinese).
- [37] 安琦, 刘建广. 基于羟基自由基或硫酸根自由基的高级氧化技术中溴酸盐形成与控制研究进展 [J]. 净水技术, 2021, 40(12): 5-11,31.  
AN Q, LIU J G. Research progress of bromate formation and control in AOPs based on hydroxyl radical or sulfate radical[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(12): 5-11,31 (in Chinese).
- [38] 陈强, 王芳, 宋俊密, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解茜素黄 R 的反应机理与动力学 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(1): 175-180.  
CHEN Q, WANG F, SONG J M, et al. Photocatalytic degradation of alizarin yellow R using TiO<sub>2</sub> as catalyst: Mechanistic and kinetic investigations[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(1): 175-180 (in Chinese).
- [39] ZHANG Y, HE P, JIA L P, et al. Ti/PbO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite based electrode for highly efficient electrocatalytic degradation of alizarin yellow R[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 750-761.
- [40] ASOGWA F C, AGWAMBA E C, LOUIS H, et al. Structural benchmarking, density functional theory simulation, spectroscopic investigation and molecular docking of N-(1H-pyrrol-2-yl) methylene)-4-methylaniline as castration-resistant prostate cancer chemotherapeutic agent[J]. Chemical Physics Impact, 2022, 5: 100091.
- [41] SHI J X, ZHANG B G, WANG W, et al. *in situ* produced hydrogen peroxide by biosynthesized Palladium nanoparticles and natural clay mineral for Highly-efficient Carbamazepine degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131567.