

胡虹,陈传曾,许铃涵,等.铁钴双金属复合物活化过氧乙酸降解磺胺甲恶唑[J].环境科学与技术,2026,49(1):54-60. Hu Hong, Chen Chuanzeng, Xu Linghan, et al. Degradation of sulfamethoxazole by iron-cobalt bimetallic composite activated peracetic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2026, 49(1): 54-60.

铁钴双金属复合物活化过氧乙酸降解磺胺甲恶唑

胡虹¹, 陈传曾¹, 许铃涵¹, 周润宇^{1,2}, 刘义青^{1*}

(1.西南交通大学环境科学与工程学院,四川 成都 611756;

2.浙江省发展规划研究院,浙江 杭州 310000)

摘要:该文系统性地研究了石墨相氮化碳负载铁钴双金属硫化物($\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$)活化过氧乙酸(PAA)降解磺胺甲恶唑(SMX)的性能和机制。结果表明, $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ 体系可以实现SMX的高效降解,最高可达99.7%,且 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 具有良好的可重复利用性与稳定性;体系中产生的活性物种主要为 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$,其中 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 在SMX去除中占主导作用, $\text{HO}\cdot$ 起次要作用。初始pH为6.5时该体系对SMX的降解效果最佳,增加PAA和 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 的投加量均有利于SMX的降解。水体基质影响实验显示, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对SMX降解几乎无影响,而高浓度的 Cl^- 表现出轻微抑制, HCO_3^- 和富里酸则展现出显著的抑制作用。基于检出的5种SMX降解产物,提出了其在体系中可能的降解路径,包括氨基氧化、羟基化、断键和偶联反应等。

关键词:铁钴双金属; 过氧乙酸; 磺胺甲恶唑; 高级氧化

中图分类号:X703 文献标志码:A doi:10.19672/j.cnki.1003-6504.0902.25.338 文章编号:1003-6504(2026)01-0054-07

Degradation of Sulfamethoxazole by Iron-cobalt Bimetallic Composite Activated Peracetic Acid

HU Hong¹, CHEN Chuanzeng¹, XU Linghan¹, ZHOU Runyu^{1,2}, LIU Yiqing^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China;

2. Zhejiang Provincial Research Academy of Development Planning, Hangzhou 310000, China)

Abstract: In this study, the degradation performance and mechanism of sulfamethoxazole (SMX) by graphitic carbon nitride supported iron-cobalt bimetallic sulfide ($\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$) activated peracetic acid (PAA) were systematically investigated. The results showed that $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ system can efficiently degrade SMX, and the highest degradation efficiency reached 99.7%. $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ had good reusability and stability in the activation of PAA. $\text{HO}\cdot$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ were the main reactive species in this system. Among them, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ played major roles in SMX removal, while $\text{HO}\cdot$ played a minor role. This system had the highest efficiency on SMX degradation when the initial pH was 6.5. The increase of PAA and $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ dosage was beneficial to SMX removal. SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} had little effect on SMX removal, while high concentration of Cl^- showed slight inhibition on SMX degradation, HCO_3^- and fulvic acid presented a significant inhibition on SMX elimination in this system. Based on the five detected SMX degradation products, the possible SMX degradation pathways in this system were proposed, including amino oxidation, hydroxylation, bond breaking and coupling reactions.

Key words: iron-cobalt bimetallic; peracetic acid; sulfamethoxazole; advanced oxidation

作为广泛使用的一种磺胺类抗生素,磺胺甲恶唑(SMX)常被用于治疗 and 预防疾病、以及作为饲料添加剂促进牲畜生长^[1]。然而,由于人体和动物对抗生素类药物吸收有限且传统污水处理工艺难以有效降解此类污染物^[2-4],导致在自然水体中频频检测到

SMX,浓度范围从 ng/L 到 $\mu\text{g/L}$ 不等。根据已有报道,SMX广泛分布于世界各地的地表水、地下水、以及饮用水中^[5,6],此外SMX还能在动物肉类和食用农作物中富集,对生态环境和人类健康产生不利影响^[7-10]。近年来,基于过氧乙酸(PAA)的高级氧化技术

(AOPs)因其高效、环保、适应性强等优势,在去除SMX等抗生素的污染中逐渐得到关注和重视^[11,12]。PAA的活化方式主要有紫外、热、超声、碳材料、过渡金属等^[12-14],过渡金属活化又分为均相和非均相体系,均相体系中的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 等过渡金属离子虽然表现出较高的催化活性,但同时也存在无法回收过渡金属离子、易引起二次污染等弊端,相比之下,非均相体系则由于催化剂可回收性好,逐渐被应用于PAA的活化。

鉴于钴对PAA的高催化活性,近年来学者们开发了多种钴基材料,如 Co_3O_4 、 CoFe_2O_4 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 LaCoO_3 、 $\text{Co}(\text{II})-\text{gC}_3\text{N}_4$ 等^[15-19]。课题组先前采用水热法制备了石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)负载铁钴双金属硫化物(FeCo_2S_4)的复合材料($\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$)用于PAA的催化,研究发现, $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 能够高效活化PAA产生活性物种 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$,主要活性位点包括 $\equiv\text{Co}(\text{III})$ 、 $\equiv\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\equiv\text{Co}(\text{II})$ 和 $\equiv\text{Fe}(\text{II})$,此外 S^{2-} 的存在加速了 $\equiv\text{Co}(\text{II})/\equiv\text{Co}(\text{III})$ 和 $\equiv\text{Fe}(\text{II})/\equiv\text{Fe}(\text{III})$ 的氧化还原循环^[20]。为此,本研究拟利用 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ /PAA体系降解SMX,考察SMX在该体系中的去除效能和机理;研究药剂用量、溶液pH值、常见水体基质等因素对SMX降解的影响;评估 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 的可重复利用性,以期为废水中SMX的去除提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试剂

SMX、富里酸(FA)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;过氧乙酸(15% PAA)、过氧化氢(30% H_2O_2)、氢氧化钠、硫酸、冰乙酸、乙腈、甲酸、氯化钠、尿素、氯化亚铁(四水)、硝酸钴(六水)、氟化铵、硫代乙酰胺、甲醇、叔丁醇、乙醇(99.5%)、硫酸钠、硫酸钙、硫酸镁、硝酸钾、碳酸氢钠、硫代硫酸钠均为分析纯,购自成都市科隆化学品有限公司;试验中所有溶液和试剂均采用超纯水(18 M Ω /cm)配制。

1.2 实验方法

催化剂 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 的制备参考课题组先前的研究^[20]。实验使用恒温磁力搅拌水浴锅,设置温度25℃,转速500 r/min,反应均在250 mL烧杯中进行,反应液总体积为100 mL。向烧杯中依次加入SMX、PAA溶液,然后利用0.25 mol/L氢氧化钠和0.5 mol/L硫酸调节pH,最后加入 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 启动反应。在设定的时间间隔内,移取1 mL的水样用孔径为0.22 μm 的聚四氟乙烯过滤膜过滤后置于加有0.2 mL硫代硫酸钠(0.2 mol/L)的棕色液相小瓶中混合均匀,以备分

析测试。所有实验至少重复2次。

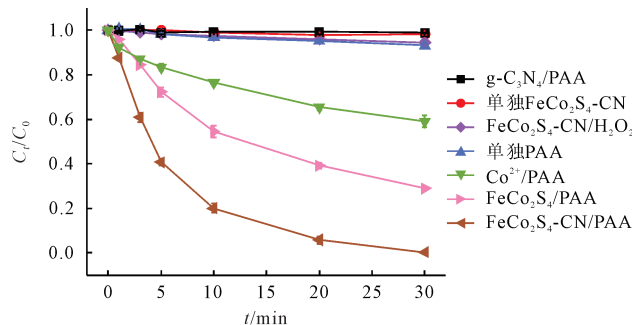
1.3 分析方法

采用岛津LC-2030高效液相色谱仪(HPLC)测定SMX、甲基苯基亚砷(PMSO)与苯甲砷(PMSO_2)的浓度,测定波长分别为270、230和215 nm,SMX的测定采用甲醇和0.1%冰乙酸水溶液作为流动相,体积比为35:65,进样体积为20 μL ,柱温30℃,流速为1 mL/min;PMSO和 PMSO_2 则选择乙腈和纯水作为流动相,体积比为20:80,进样体积为20 μL ,柱温40℃,流速为1 mL/min。使用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱联用仪(UPLC-QTOF/MS)测定SMX降解的产物,固定相选用Waters C18色谱柱(50 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.7 μm),流动相选用0.1%的甲酸水溶液(A)和乙腈(B),采用梯度洗脱方式,前0.2 min内保持90% A和10% B;0.2~4.5 min内A逐渐下降至5%,B上升至95%,保持0.5 min;最后2 min内恢复到初始比例。由于PAA的不稳定性,采用国标法(GB/T 19104-2021,过氧乙酸溶液)定期标定原液中PAA的含量^[21],反应溶液中剩余的PAA含量采用N,N-二乙基对苯二胺(DPD)紫外分光光度法测定^[22]。

2 结果与讨论

2.1 不同体系对SMX的降解

如图1所示,单独 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /PAA体系中SMX几乎无降解,说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 无法活化PAA降解污染物,同时 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 的吸附作用也可忽略不计;单独PAA和 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中SMX的降解率也较低,说明 H_2O_2 的作用可忽略不计,从而排除了PAA溶液中共存 H_2O_2 的影响。在PAA溶液中分别添加 FeCo_2S_4 和 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 后,SMX降解率均得到显著提高,其中 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}/\text{PAA}$ 体系中SMX去除率高达99.7%。上述结果表明 FeCo_2S_4 是 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 中活化PAA的主要成分,而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 则起协同作用,即加快电子转移^[23]。已有研究表明,非均相催化剂溶出的过渡金属离子可能通过均相反应活化过氧化物^[16,24-26],在本体系中,反应结束后溶液中 Co^{2+} 浓度不超过4 $\mu\text{g/L}$,铁离子未检出(见2.5节)。因此,为了探究 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 溶出的 Co^{2+} 对SMX去除的影响,开展了 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系降解SMX的研究(图1)。SMX在 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系中的降解率为41.1%,远低于 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}/\text{PAA}$ 体系中SMX的降解率。此外, $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}/\text{PAA}$ 体系中 Co^{2+} 的溶出过程缓慢,反应过程中 Co^{2+} 浓度并未达到4 $\mu\text{g/L}$,故 Co^{2+} 并非该体系催化PAA的主要因素,而非均相催化可能是 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}/\text{PAA}$ 体系降解SMX的主要过程^[15,27,28]。



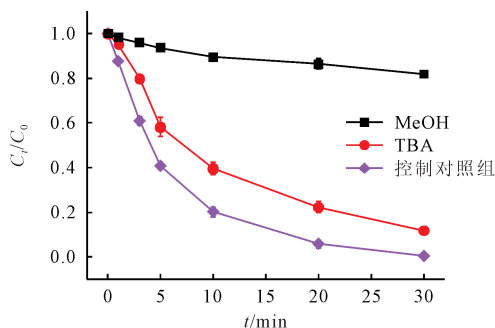
实验条件: $[PAA]_0 = 0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Co^{2+}]_0 = 4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[FeCo_2S_4-CN]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[SMX]_0 = 5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH_0 = 6.5$ 。

图1 SMX在不同体系中的降解

Fig.1 Degradation of SMX in different systems

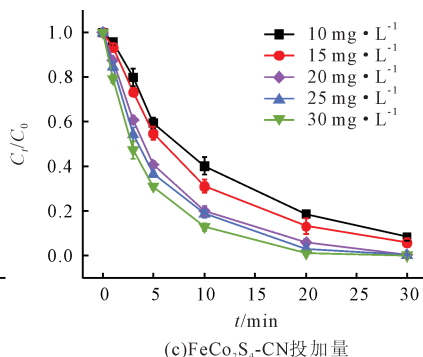
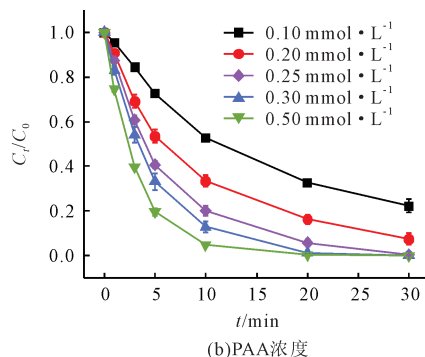
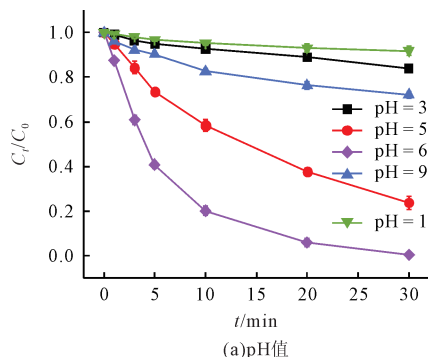
2.2 $FeCo_2S_4$ -CN/PAA体系降解SMX活性物种的鉴定

基于课题组先前研究发现, $FeCo_2S_4$ -CN/PAA体系可能会产生 $HO\cdot$ 、有机自由基($CH_3C(O)O\cdot$ 、 $CH_3C(O)OO\cdot$ 、 $\cdot CH_3$ 和 $CH_3OO\cdot$)等活性物种, 其中 $\cdot CH_3$ 和 $CH_3OO\cdot$ 的氧化能力较低, 因此对SMX的降解作用可以忽略。为了识别体系中对SMX降解起作用的活性物种, 本研究选用叔丁醇(TBA)和甲醇(MeOH)作为淬灭剂开展自由基淬灭实验。MeOH能够有效去除 $HO\cdot$ 、 $CH_3C(O)O\cdot$ 和 $CH_3C(O)OO\cdot$ ^[11,13], 而TBA则具有较强选择性, 仅能有效淬灭 $HO\cdot$ ^[11]。如图2所示, 在 $FeCo_2S_4$ -CN/PAA体系降解SMX的反应中, TBA的加入局部



实验条件: $[PAA]_0 = 0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[FeCo_2S_4-CN]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[SMX]_0 = 5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[TBA]_0 = [MeOH]_0 = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH_0 = 6.5$ 。

图2 不同醇存在下 $FeCo_2S_4$ -CN/PAA体系对SMX的降解
Fig.2 Effects of different scavengers on the degradation of SMX in $FeCo_2S_4$ -CN/PAA system



实验条件: $[PAA]_0 = 0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (除b外), $[FeCo_2S_4-CN]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (除c外), $[SMX]_0 = 5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH_0 = 6.5$ (除a外)。

图3 初始pH值、PAA浓度、 $FeCo_2S_4$ -CN投加量对 $FeCo_2S_4$ -CN/PAA体系降解SMX的影响

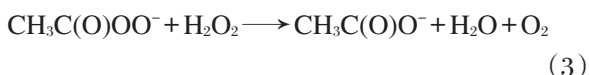
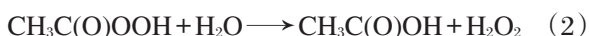
Fig.3 Effects of initial pH, PAA concentration and $FeCo_2S_4$ -CN dosage on the degradation of SMX in $FeCo_2S_4$ -CN/PAA system

抑制了SMX的降解, 而加入MeOH则可以显著抑制SMX的去除。该结果表明, 体系中 $HO\cdot$ 、 $CH_3C(O)O\cdot$ 和 $CH_3C(O)OO\cdot$ 均参与了SMX的降解, 其中 $CH_3C(O)O\cdot$ 和 $CH_3C(O)OO\cdot$ 是降解SMX的主要活性物种。

2.3 溶液pH和反应物用量对SMX降解的影响

2.3.1 初始pH的影响

如图3(a)所示, 初始pH的高低对SMX的降解具有显著影响, $FeCo_2S_4$ -CN/PAA体系在pH 6.5条件下对SMX的降解率达到最高, 接近完全降解; 而在强碱或强酸条件下受到显著抑制, SMX去除率低于20%。这是由于溶液酸碱的变化使得PAA的存在形态有所不同, 已知PAA的酸离解平衡常数(pK_a)约为8.2, 过酸时PAA主要以质子化形态存在, 其结构稳定且不易被激活; 而在强碱条件下PAA大量以去质子化形态存在, 易发生自分解反应(如式(1)~(3))^[11,29], 导致体系中自由基浓度下降, 从而抑制SMX的去除。



2.3.2 PAA浓度的影响

PAA作为 $FeCo_2S_4$ -CN/PAA体系中活性物种的直接来源, 其浓度是影响SMX降解效果的关键因素。如图3(b)所示, 当PAA浓度在0.10~0.25 mmol/L范围内逐渐增加时, SMX的降解速率和最终降解率均随之增高; 但当PAA投加量继续增加时, SMX降解速率随之得到提升, 但最终去除率几乎无变化, 可能是由于已达最高去除率。PAA投加量的增加促进了体系中活性物种的生成, 从而加快了SMX的降解速率, 从经济成本和处理效率综合考虑, PAA的最佳浓度为0.25 mmol/L。

2.3.3 FeCo₂S₄-CN投加量的影响

FeCo₂S₄-CN作为PAA活化的催化剂,其投加量的多少也会直接影响到FeCo₂S₄-CN/PAA体系中活性物种的浓度。如图3(c)所示,当FeCo₂S₄-CN投加量从10 mg/L增加到30 mg/L时,SMX的降解速率逐渐提升,但最终SMX降解率在20 mg/L FeCo₂S₄-CN时即趋于稳定,原因可能是已到达降解率的峰值。SMX去除速率的提升可能是由于催化剂的增加导致PAA活化速率加快,促进体系中活性物种的加速产生,进而加快了SMX的降解。本研究建议选择20 mg/L作为FeCo₂S₄-CN最佳投加量,既能实现SMX的高效降解,又能最大限度地节约催化剂用量。

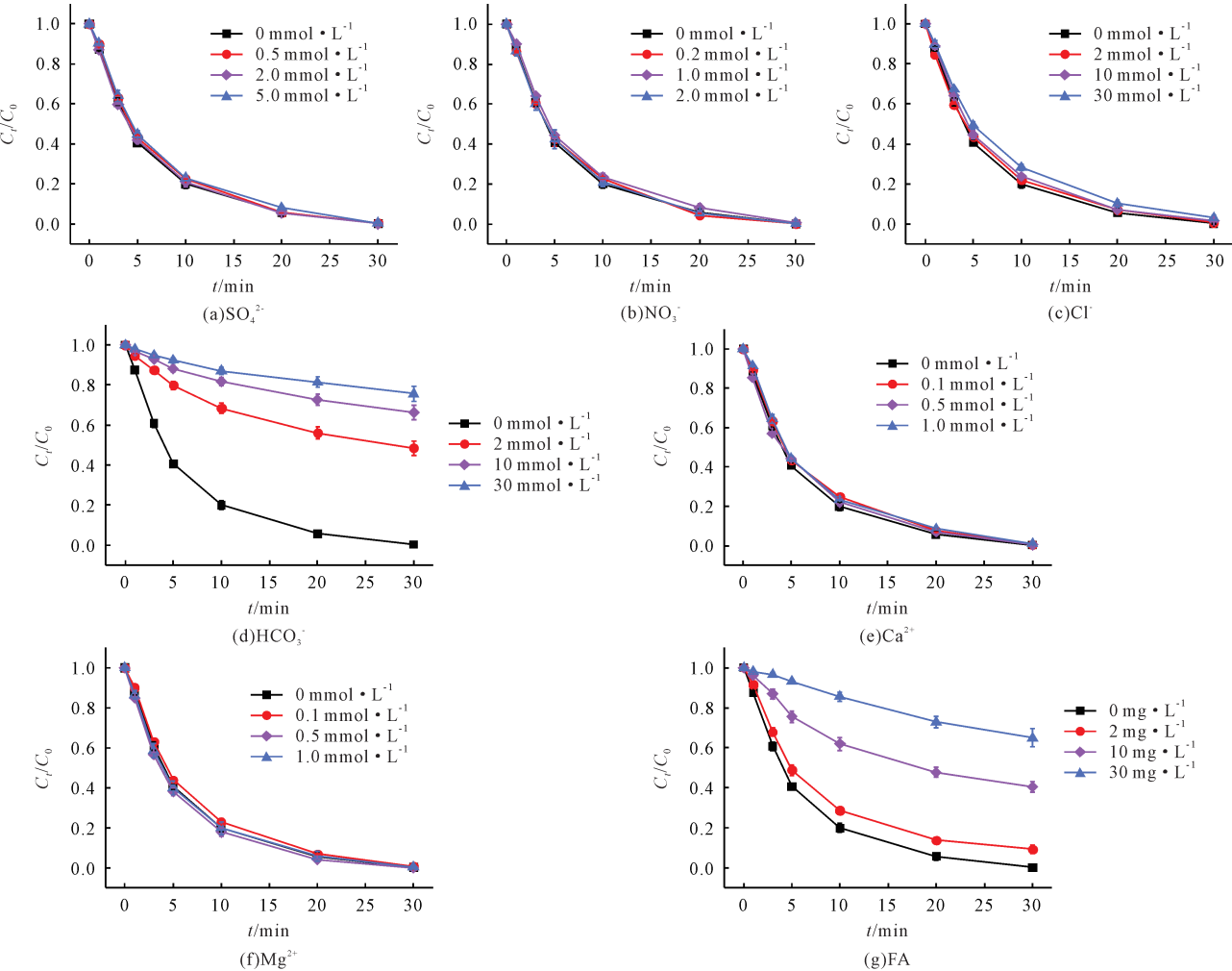
2.4 常见水体基质对SMX降解的影响

2.4.1 无机离子的影响

以SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、HCO₃⁻为代表考察了水中常见阴离子对FeCo₂S₄-CN/PAA体系降解SMX的影响,结果如图4(a)~(d)所示。SO₄²⁻和NO₃⁻对SMX的去除基本无影响;高浓度Cl⁻轻微抑制了SMX的降解;而HCO₃⁻

则表现出显著的抑制作用,且随HCO₃⁻浓度的增加抑制作用逐渐增强。高浓度Cl⁻的轻微抑制作用可能是由于其能够与该体系中的CH₃C(O)OO·和HO·反应,生成Cl·、ClOH·和Cl₂·等氧化性较低的物种(式(4)~(7)),降低了污染物的去除速率^[11]。HCO₃⁻的强烈抑制作用可能来源于两方面,一方面是HCO₃⁻自身对活性物种的淬灭作用,能够去除该体系中的HO·(8.5×10⁶ mol/s)^[13,16];另一方面,HCO₃⁻还能够通过与FeCo₂S₄-CN表面的≡Co(Ⅱ)发生反应,消耗催化剂有限的活性位点,形成反应活性低的钴碳酸氢盐复合物(≡Co(Ⅱ)-HCO₃⁻)^[11,16],不利于PAA的活化。此外,HCO₃⁻在溶液中水解反应大于电离反应,往往导致溶液pH升高^[30],根据2.3.1节对初始pH影响的分析可知,pH的升高不利于该体系对污染物的降解。

如图4(e)和4(f)所示,选取Ca²⁺和Mg²⁺作为水中常见阳离子的代表,探究了无机阳离子对FeCo₂S₄-CN/PAA体系去除SMX的影响。结果表明,Ca²⁺和Mg²⁺的浓度从0.1 mmol/L增加至1 mmol/L,SMX的降解率几乎

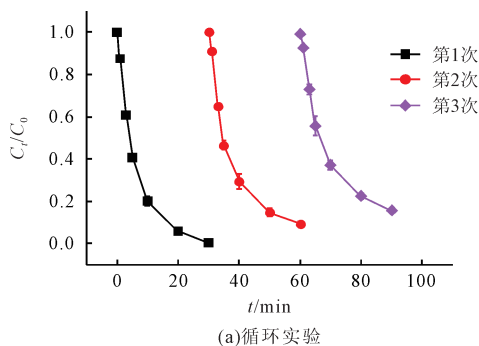
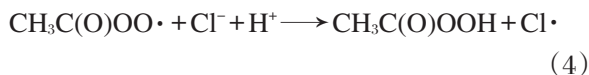


实验条件: [PAA]₀=0.25 mmol·L⁻¹, [FeCo₂S₄-CN]₀=20 mg·L⁻¹, [SMX]₀=5 μmol·L⁻¹, pH₀=6.5。
图4 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、HCO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺和FA对FeCo₂S₄-CN/PAA体系降解SMX的影响
Fig.4 Effects of SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ and FA on the degradation of SMX in FeCo₂S₄-CN/PAA system

无影响,这说明该体系即便在硬度较高的水体也可以适用,展现了其在实际水处理应用中的潜在优势。

2.4.2 天然有机质的影响

由于FA溶解性较好,且在自然水体中广泛存在,因此选用其作为天然有机物(NOM)的代表,探讨NOM对 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ 体系去除SMX的影响,结果如图4(g)所示。随着FA浓度的增加,SMX的去除受到显著抑制,且其抑制效果逐渐增强。原因可能是FA作为一种有机物质,能够与活性自由基发生反应^[31,32],导致FA与SMX共同竞争反应体系中的活性物种^[33],从而抑制了SMX的降解。除此之外,考虑到FA的大分子基团可能会附着在 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 表面,和PAA一同竞争其中的活性位点,从而抑制PAA的活化与自由基的产生^[16],最终降低污染物的去除率。



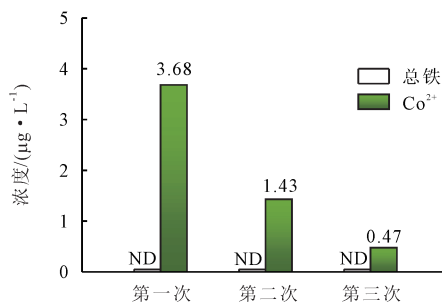
(a) 循环实验

实验条件: $[\text{PAA}]_0 = 0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SMX}]_0 = 5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 6.5$ 。



2.5 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 的可循环利用性

为了评估催化剂 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 的可重复利用性和稳定性,将反应后的 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 重新投入PAA中用于SMX的去除,循环2次后得到的结果如图5(a)所示。SMX的去除率虽然随着催化剂使用次数的增加而下降,但仍能维持在85%以上,说明反应过程中催化剂的性能受到影响导致轻微下降。此外,对每次反应完成后溶液中的总铁和 Co^{2+} 浓度进行了测定,如图5(b)所示,未检测到铁离子, Co^{2+} 的浓度随着反应次数的增加依次降低,可能是因为 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 表面活性位点的损耗导致催化剂在连续使用中溶出的 Co^{2+} 逐渐减少。综上所述,在 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ 体系去除SMX的反应中,催化剂的可循环利用性良好,但在实际应用中应当根据具体情况适当更换或者补充相应的催化剂数量,以保证污染物的处理效果。



(b) 循环实验中溶出的离子浓度

图5 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ 体系降解SMX的循环实验; 循环实验中溶出的离子浓度
Fig.5 Cyclic experiments of SMX degradation in $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ system;
and the concentration of ions dissolved in the cyclic experiments

2.6 SMX的降解产物和途径

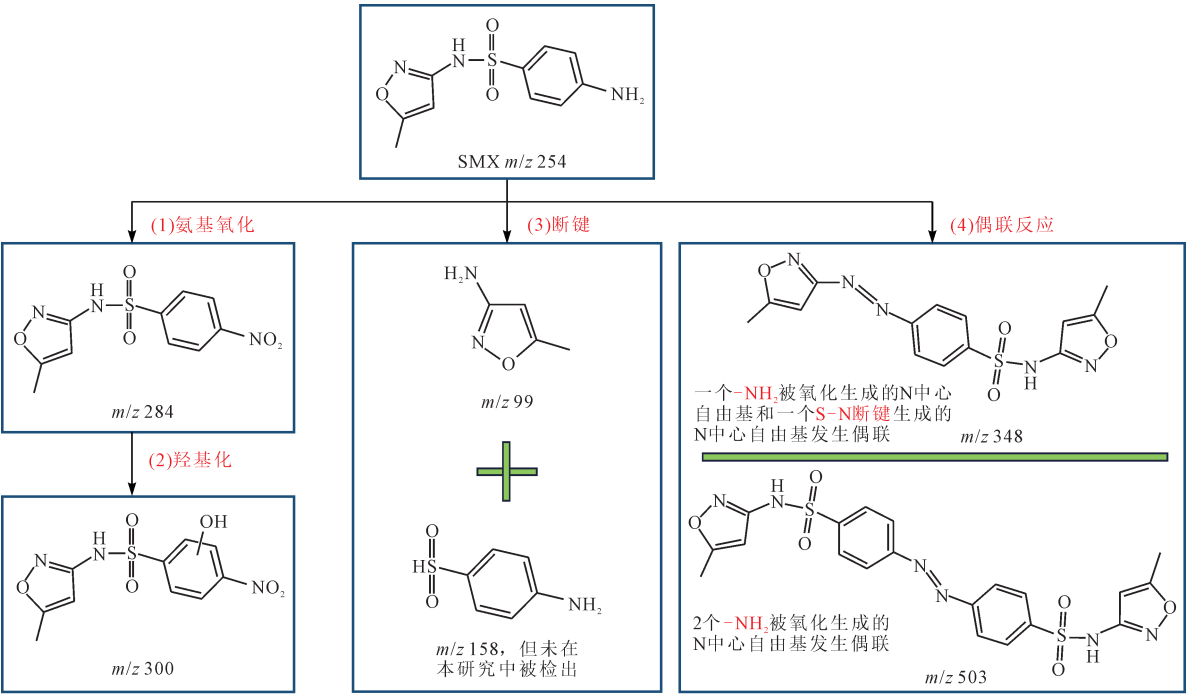
采用UPLC-QTOF/MS对 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ 体系中SMX的降解产物进行了检测,识别出的产物如图6所示。基于检测结果,提出了SMX可能的降解途径:氨基氧化、羟基化、断键和偶联反应等。氨基氧化是在活性自由基攻击下将SMX芳香环上具有富电子特性的氨基氧化成硝基,生成产物 m/z 284,该产物可进一步发生羟基化反应,形成产物 m/z 300^[11]。在活性自由基的作用下,SMX的S—N键可能发生断裂,生成产物 m/z 99和 m/z 158,虽然后者未被检出,但其可能作为中间产物存在。此外,SMX结构上的 $-\text{NH}_2$ 被氧化后可以生成N中心自由基,且S—N键的断裂也能够产生另一种N中心自由基,这些N中心自由基之间可能发生偶联反应,形成产物 m/z 348和 m/z 503^[11,34]。

3 结论

(1) pH 6.5条件下, $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ 体系能够高效降解SMX,最高可达99.7%, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 主导SMX的去除, $\text{HO}\cdot$ 起次要作用。

(2) 近中性条件下 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ 体系去除SMX效果最好,过酸或过碱都会产生抑制作用; $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 和PAA用量的增加均有利于SMX的降解; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对SMX的降解几乎无影响,而高浓度的 Cl^- 表现出轻微抑制作用, HCO_3^- 和FA则显著抑制了SMX的去除。

(3) $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$ 在循环实验中表现出良好的稳定性和可重复利用性;氨基氧化、羟基化、断键和偶联反应是SMX在 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ 体系中可能的降解途径。



实验条件: $[\text{PAA}]_0=0.25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}]_0=20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SMX}]_0=5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0=6.5$ 。

图6 $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ 体系中SMX可能的降解路径
Fig.6 Degradation pathway of SMX in $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN/PAA}$ system

【参考文献】

[1] Zhang Q Q, Zhao J L, Ying G G, et al. Emission estimation and multimedia fate modeling of seven steroids at the river basin scale in China[J]. Environmental Science and Technology, 2014,48(14):7982–7992.

[2] Wang S X, Wang H B, Liu Y Q, et al. Effective degradation of sulfamethoxazole with Fe^{2+} -zeolite/peracetic acid[J]. Separation and Purification Technology, 2020,233:115973.

[3] Liu S L, Fu Y S, Wang G S, et al. Degradation of sulfamethoxazole by UV/sulfite in presence of oxygen: efficiency, influence factors and mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2021,268:118709.

[4] 王广生,付冬彬,刘义青,等. UV/ NO_3^- 光化学降解水中的磺胺甲恶唑[J]. 环境科学学报, 2020,40(4):1234–1241.
Wang Guangsheng, Fu Dongbin, Liu Yiqing, et al. Photochemical degradation of sulfamethoxazole by UV/ NO_3^- in water[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020,40(4):1234–1241.

[5] 赵富强,高会,张克玉,等. 中国典型河流域抗生素的赋存状况及风险评估研究[J]. 环境污染与防治, 2021,43(1):94–102.
Zhao Fuqiang, Gao Hui, Zhang Keyu, et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in typical river basins in China [J]. Environmental Pollution & Control, 2021,43(1):94–102.

[6] 姜蕾,陈书怡,杨蓉,等. 长江三角洲地区典型废水中抗生素的初步分析[J]. 环境化学, 2008,27(3):371–374.
Jiang Lei, Chen Shuyi, Yang Rong, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of the Yangtze River Delta, China[J]. Environmental Chemistry, 2008,27(3):371–374.

[7] 姚林林. 水环境中抗生素的分布、归趋与危害研究[D]. 武汉:中国地质大学, 2017.
Yao Linlin. Study on Distribution, Fate and Harm of Antibiotics in Water Environment[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2017.

[8] 章强,辛琦,朱静敏,等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2014,33(7):1075–1083.
Zhang Qiang, Xin Qi, Zhu Jingmin, et al. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts[J]. Environmental Chemistry, 2014,33(7):1075–1083.

[9] Hu X G, Zhou Q X, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China[J]. Environmental Pollution, 2010,158(9):2992–2998.

[10] 冯婷婷,李子颖,刘一兵,等. 磺胺甲恶唑酶联免疫分析法的建立[J]. 同位素, 2007,20(1):20–23.
Feng Tingting, Li Ziyang, Liu Yibing, et al. The establishment of a competition inhibition ELISA for sulfamethoxazole[J]. Journal of Isotopes, 2007,20(1):20–23.

[11] Wang Z P, Wang J W, Xiong B, et al. Application of cobalt/peracetic acid to degrade sulfamethoxazole at neutral condition: efficiency and mechanisms[J]. Environmental Science and Technology, 2020,54(1):464–475.

[12] Kim J, Zhang T Q, Liu W, et al. Advanced oxidation process with peracetic acid and $\text{Fe}(\text{II})$ for contaminant degradation [J]. Environmental Science and Technology, 2019, 53(22):374.

- 13312–13322.
- [13] Cai M Q, Sun P Z, Zhang L Q, et al. UV/peracetic acid for degradation of pharmaceuticals and reactive species evaluation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(24):14217–14224.
- [14] Wang J W, Wan Y, Ding J Q, et al. Thermal activation of peracetic acid in aquatic solution: the mechanism and application to degrade sulfamethoxazole[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(22):14635–14645.
- [15] Wu W, Tian D, Liu T C, et al. Degradation of organic compounds by peracetic acid activated with Co_3O_4 : a novel advanced oxidation process and organic radical contribution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394:124938.
- [16] Wang J W, Xiong B, Miao L, et al. Applying a novel advanced oxidation process of activated peracetic acid by CoFe_2O_4 to efficiently degrade sulfamethoxazole[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280:119422.
- [17] 孙丰宾, 杨旭东, 李璠, 等. 氢氧化钴/生物炭活化过氧乙酸降解水中抗生素[J]. *工业水处理*, 2024, 44(6):78–87.
- Sun Fengbin, Yang Xudong, Li Fan, et al. Activation of peracetic acid by cobalt hydroxide/biochar for antibiotics degradation in water[J]. *Industrial Water Treatment*, 2024, 44(6):78–87.
- [18] Zhou X F, Wu H W, Zhang L L, et al. Activation of peracetic acid with lanthanum cobaltite perovskite for sulfamethoxazole degradation under a neutral pH: the contribution of organic radicals[J]. *Molecules*, 2020, 25(12):2725.
- [19] Liu B H, Guo W Q, Jia W R, et al. Novel nonradical oxidation of sulfonamide antibiotics with $\text{Co}(\text{II})$ -doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -activated peracetic acid: role of high-valent cobalt-oxo species[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(18):12640–12651.
- [20] Zhou R Y, Fu Y S, Zhou G F, et al. Heterogeneous degradation of organic contaminants by peracetic acid activated with FeCo_2S_4 modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$: identification of reactive species and catalytic mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282:120082.
- [21] GB/T 19104–2021, 过氧乙酸溶液[S].
- GB/T 19104–2021, Peracetic Acid Solution[S].
- [22] 田丹. 钴活化过氧乙酸降解偶氮染料研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2019.
- Tian Dan. Research on the Degradation of Azo Dyes by Cobalt Activated Peracetic Acid[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2019.
- [23] Li Y J, Li J, Pan Y T, et al. Peroxymonosulfate activation on FeCo_2S_4 modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$): mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical efficient degradation of sulfamethoxazole[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384:123361.
- [24] Xu L J, Wang J L. Magnetic nanoscaled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(18):10145–10153.
- [25] 田丹, 吴玮, 沈芷璇, 等. $\text{Co}(\text{II})$ 活化过氧乙酸降解有机染料研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(10):4023–4031.
- Tian Dan, Wu Wei, Shen Zhixuan, et al. Degradation of organic dyes with peracetic acid activated by $\text{Co}(\text{II})$ [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(10):4023–4031.
- [26] Wang Z R, Shi H L, Wang S X, et al. Degradation of diclofenac by $\text{Fe}(\text{II})$ -activated peracetic acid[J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(27):4333–4341.
- [27] Zhang L L, Chen J B, Zhang Y L, et al. Activation of peracetic acid with cobalt anchored on 2D sandwich-like MXenes (Co@MXenes) for organic contaminant degradation: high efficiency and contribution of acetylperoxyl radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297:120475.
- [28] Xie M, Tang J C, Kong L S, et al. Cobalt doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ activation of peroxymonosulfate for monochlorophenols degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1213–1222.
- [29] Koubek E, Haggett M L, Battaglia C J, et al. Kinetics and mechanism of the spontaneous decompositions of some peroxyacids, hydrogen peroxide and t-butyl hydroperoxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1963, 85(15): 2263–2268.
- [30] Wang Z R, Fu Y S, Peng Y L, et al. $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ enhanced degradation of diclofenac by $\text{Cu}(\text{II})$ -activated peracetic acid: efficiency and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277:119434.
- [31] 王鸿斌, 冯姝, 万俐, 等. $\text{Fe}(\text{III})/\text{HSO}_3^-$ 降解双氯芬酸钠动力学及机理研究[J]. *环境化学*, 2022, 41(2):729–739.
- Wang Hongbin, Feng Shu, Wan Li, et al. Study on kinetics and mechanism of diclofenac degradation by ferric activated bisulfite[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(2):729–739.
- [32] 张李, 付永胜, 刘义青. Cu^{2+} 强化UV活化过氧乙酸降解水中的双氯芬酸[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(12):5260–5269.
- Zhang Li, Fu Yongsheng, Liu Yiqing. Degradation of diclofenac in water by Cu^{2+} enhanced UV activation of peracetic acid[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(12): 5260–5269.
- [33] Westerhoff P, Mezyk S P, Cooper W J, et al. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(13):4640–4646.
- [34] Step E N, Turro N J, Gande M E, et al. Mechanism of polymer stabilization by hindered-amine light stabilizers (HALS): model investigations of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers[J]. *Macromolecules*, 1994, 27(9):2529–2539.