徐骁,杨祥龙,陈婷,等. 活性氧物种在环境污染物降解转化中的应用研究进展[J].华中农业大学学报,2020,39(5):1-8.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2020.05.001

活性氧物种在环境污染物降解转化中的应用研究进展

徐骁,杨祥龙,陈婷,丁星,陈浩

华中农业大学理学院,武汉 430070

摘要 利用活性氧物种这类具有氧化能力的含氧自由基或含氧的非自由基衍生物降解环境污染物是一种绿色高效的污染控制和环境修复手段,但活性氧物种在环境污染物降解转化过程的产生和作用机制有待深入研究。本文综述了近年来活性氧物种(羟基自由基、超氧阴离子自由基、单线态氧和过氧化氢)在环境污染物去除方面的最新研究进展,介绍了几类常见的活性氧物种的化学性质、产生途径和检测方法,归纳和总结了活性氧物种在大气环境净化、有机废水处理和有害微生物杀灭等方面的应用和深层作用机制,同时对在环境污染物降解转化中活性氧物种的产生技术开发、含量定量检测和协同降解效应等方面进行了展望。

关键词 活性氧物种;光催化技术;污染控制;环境修复;协同降解;污染物降解

中图分类号 X 51 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2020)05-0001-08

在人类生活和生产过程中,大量生活废弃物和污染物的排放造成了严重的环境污染。这些环境污染物在自然环境中大都难以自降解,对生态环境和人类健康造成了极大的威胁[1-2]。据世界卫生组织统计,每年至少有 500 万人和 330 万人分别因为饮用水污染和大气污染而死亡[3]。根据中国生态环境部发布的统计数据,中国每年有 1 200 万 t 农作物受到土壤污染的危害,年均损失高达 200 亿元。环境污染已经成为人类社会亟待解决的重大难题[3]。近几十年来,广大科研工作者研发了包括物理法、化学法和生物法在内的许多环境修复技术[4-5]。其中高级氧化技术因具有高效、快速、无二次污染等优点,成为最具应用潜力的污染物处理方法之一[6]。

高级氧化技术是指在高温高压、电、声、光辐照、催化剂等反应条件下,产生大量具有氧化能力的活性氧物种,使有机污染物氧化成低毒或无毒的小分子,并最终完全矿化降解。高级氧化技术主要包括光化学氧化、催化湿式氧化、声化学氧化、臭氧氧化、电化学氧化、Fenton 氧化等[7-10]。活性氧物种具有较强的氧化能力,在污染物的降解过程中发挥着至关重要的作用[11]。本文归纳并总结了活性氧物种在环境污染物去除方面的最新研究进展,列举了几类常见的活性氧物种,介绍了它们的产生途径和检测方法,重点总结和讨论了活性氧物种在大气净化、有机废水处理和有害微生物杀灭等方面的作用机制,并对活性氧物种在环境污染物去除方面的未来发展方向及其面临的问题进行展望(图 1)。

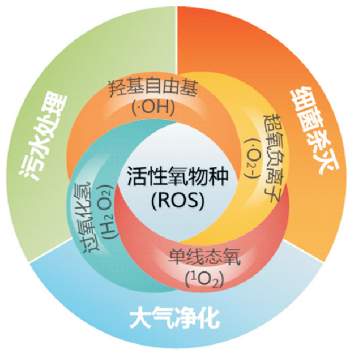


图 1 活性氧物种的分类及其在环境污染物降解方面的应用
Fig.1 Classification of reactive oxygen species(ROS) and their applications in environmental pollutants degradation

1 常见活性氧物种及其产生途径和检测方法

活性氧物种是一类具有氧化能力的含氧自由基

收稿日期: 2020-05-12
基金项目: 国家自然科学基金项目(51872107;21607047); 湖北省自然科学基金项目(2016CFB193)
徐骁,博士研究生. 研究方向:光催化环境净化技术及农药、抗生素污染物降解机理研究. E-mail: xuxiao2016hzau@163.com
通信作者: 陈浩,博士,教授. 研究方向: 能源环境材料及光催化技术、环境与食品分析化学. E-mail: hchenhao@mail.hzau.edu.cn
丁星,博士,副教授. 研究方向:纳米光催化材料合成、农药废水处理及其降解机理研究. E-mail: dingxing@mail.hzau.edu.cn

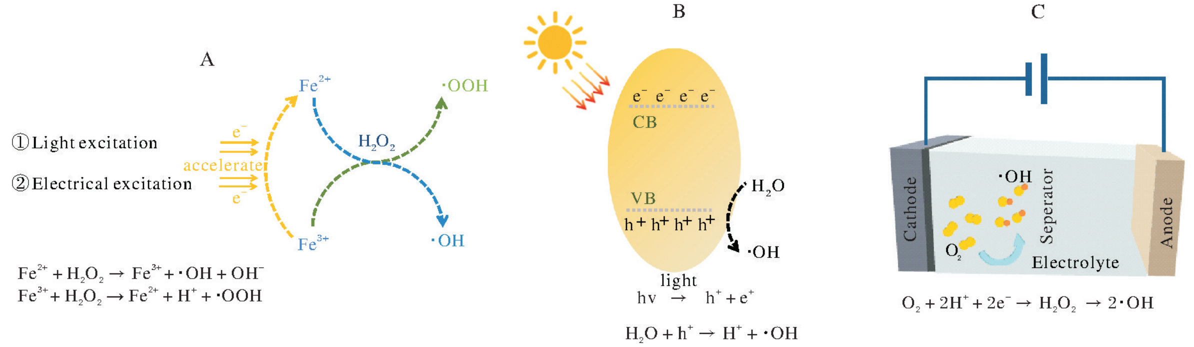
或含氧的非自由基衍生物，主要包括羟基自由基（·OH）、超氧阴离子自由基（·O_2^-）、单线态氧（$^1O_2$）和过氧化氢（H_2O_2）等。

1.1 羟基自由基

羟基自由基（·OH）是氧化能力最强、反应活性最高的活性氧物种，具有强电负性和高氧化电极电位（2.8 V），可以与绝大部分的生物分子和有机物发生包括氢抽提、氧化分解、电子转移和加成反应在内的不同类型的化学反应[11-12]。

羟基自由基是高级氧化技术中最主要的活性物种，几乎能在所有的高级氧化过程中产生。芬顿法是产生·OH 最经典的方法之一，最早于 1894 年被法国科学家 Fenton 等[12]发现。近年来，研究者还发展了以零价铁、其他过渡金属或生物炭替代 Fe^{2+} 催化剂的类芬顿法，以及光化学或电化学作用结合芬顿反应所构成的光芬顿或电芬顿体系[13-15]（图 2A）。例如 Luo 等[5]发现利用酸修饰的生物炭替代 Fe^{2+} 催化剂活化过氧化氢，可以产生大量的·OH。酸处理的生物炭有助于持久性自由基的产生，而持久性自由基可以通过 C＝C、C＝O、吡啶酮-N 和吡啶-N 将单电子转移给 H_2O_2，进而促进·OH 的生成。Xu 等[16]研究了草酸铁的光化学行为，结果表明氧气分子活化产生的·O_2^-可以与 Fe^{2+} 反应生成·OH。Ding 等[9]则发现在 Fe@Fe_2O_3 电化学系统中，电化学反应生成的·O_2^-等活性氧物种可以与 Fe@Fe_2O_3 核壳纳米线结构发生类芬顿反应生成·OH。总之，芬顿反应及类芬顿反应的本质都是借助其他途径产生的额外电子促进 H_2O_2 分解产生·OH。此外，光催化反应、电催化反应等都是产生·OH的常见方法[7,9]，比如：在光的激发下，具有合适能带位置的 TiO_2、BiOCl、Bi_2MoO_6 等光催化剂产生的空穴可以直接氧化水分子生成·OH[2,7,17]（图 2B）。而电催化进程中，阴极易于发生两电子转移的氧气还原反应，所产生的 H_2O_2 在催化剂作用下会进一步分解生成·OH[9]（图 2C）。

目前羟基自由基的检测方法主要有以下 3 种：（1）自旋捕获法，5，5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物（DMPO）是常见的自旋捕获剂[18]；（2）荧光发光法，利用对苯二甲酸和香豆素等探针分子与·OH 反应生成的强荧光产物进行检测[19]；（3）化学发光法，常见的化学发光试剂有邻苯二甲酰肼[20]。



A：芬顿法、光芬顿法和电芬顿法；B：光催化法；C：电催化法。A：Fenton method，photo-Fenton method and electro-Fenton method；B：Photocatalytic method；C：Electrocatalytic method.

图 2 羟基自由基的不同产生途径

Fig.2 Different approach to generate hydroxyl radical

1.2 超氧阴离子自由基

超氧阴离子自由基（·O_2^-）是一种具有 17 个电子的顺磁性活性氧物种，其未成对的电子使得·O_2^-具有一定的反应活性，因此·O_2^-可以作为氧化剂或转化为其他高活性的活性氧自由基，进一步促进有机污染物的氧化降解[9]。·O_2^-是氧气分子克服自身反应禁阻的产物之一，具有阴离子和自由基的双重特性，其氧化能力有限，但化学选择性好，在大气污染治理和有机废水处理方面具有显著效果[21]。

超氧阴离子自由基主要通过氧气得电子还原生成[22]。光催化和电催化都是生产·O_2^-的有效方式。电催化还原氧气生成·O_2^-是最方便、有效的方法，因为该方法相对简单、效率高且无副产物生成。在光催化反应过程中，光激发产生的光生电子亦可直接还原氧气分子，生成·O_2^-。利用光催化技术活化分子氧已经进行了大量研究，·O_2^-被认为是最主要的分子氧活化产物[17,23-24]。Xu 等[23]发现（001）晶面钼酸铋材料有助于光催化活化分子氧，其中电子转移过程促进·O_2^-生成，能量转移过程促进$^1O_2$ 生成。与此同时，·O_2^-也可以与其他活

性氧物种相互转化。如式(1)：

$$h^+ + H_2O_2 \rightarrow \cdot O_2^- + 2H^+ \quad (1)$$

目前超氧阴离子自由基的检测方法主要有以下 4 种：(1)紫外光谱法，由于吸光度小，通过紫外吸收进行检测十分困难；(2)荧光发光法，鲁米诺分子是常见荧光探针分子[25]；(3)显色法，硝基蓝四唑氯化物(NBT)是经典的生化显色试剂，$\cdot O_2^-$ 可将黄色的 NBT 还原成深蓝色的二甲双胍，从而显示出特征性的紫色[26]；(4)自旋捕获法，DMPO 和 5-叔丁氧羰基 5-甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(BMPO)都是常见的自旋捕获剂[27]。

1.3　单线态氧

单线态氧($^1O_2$)不同于普通的分子氧，是分子氧处于激发态的高能状态。普通分子氧为三线态氧($^3O_2$)，2 个未成对电子产生的自旋禁阻限制了其与单线态底物间的反应[28]。而处于激发态的 $^1O_2$ 则克服了自身的反应禁阻，具有更高的能量，所以具有更高的反应活性，可以与一些有机分子发生化学反应[29]。

由于高的自旋禁阻，$^3O_2$ 在光辐射下并不能直接生成 $^1O_2$。$^1O_2$ 的产生途径主要有以下 3 种：(1)光敏化法，即光辐射使得光敏剂激发克服自旋禁阻，跃迁至三线态，进而敏化 $^3O_2$ 激发生成 $^1O_2$，其产生机制受溶剂环境的影响[28]。(2)化学法，H_2O_2-ClO^- 法是生成 $^1O_2$ 最常见的化学方法之一，其反应方程式见式(2)[29]；(3)光催化法，半导体催化剂受光激发后产生的光生电子和空穴由于库仑相互作用会表现出强烈的激子效应，利用该过程伴随的能量转移可使分子氧激发生成 $^1O_2$。

Wang 等[30-31]围绕光催化过程中的激子效应开展了大量的研究工作，相关结果表明 BiOBr 或黑磷之类的二维层状材料更容易产生激子效应，进而诱导分子氧活化成 $^1O_2$。Daimon 等[32]认为 TiO_2 光催化 $^1O_2$ 的生成如式(3)、(4)。在此过程中，激发态的 TiO_2 通过能量转移克服氧气的自旋禁阻，生成单线态氧。此外，活性氧物种的相互转化也可以诱导 $^1O_2$ 的产生，见式(5)。

$$ClO^- + H_2O_2 \rightarrow {}^1O_2 + Cl^- + H_2O \quad (2)$$

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2^* \quad (3)$$

$$TiO_2^* + {}^3O_2 \rightarrow TiO_2 + {}^1O_2 \quad (4)$$

$$\cdot O_2^- + h^+ \rightarrow {}^1O_2 \quad (5)$$

单线态氧是分子氧的激发态，其主要衰减途径是物理失活。$^1O_2$ 在空气中的寿命仅为几十毫秒，在水中则短至几微秒[11]，造成 $^1O_2$ 的检测十分困难。目前主要有以下 3 种检测方法：(1)自旋捕获法，常见的自旋捕获剂有 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶(HTMP)等[5,23]；(2)荧光发光法，常见的荧光探针分子有 TDI 衍生物[33]；(3)化学发光法，常见的化学发光剂有鲁米诺和 MCLA[34]。

1.4　过氧化氢

在众多活性氧物种中，过氧化氢(H_2O_2)是唯一相对稳定的化合物态的活性氧物种。作为一种氧化剂，H_2O_2 可以与一些无机或有机污染物发生氧化反应使之降解消除。同时 H_2O_2 在光、电、催化剂作用下极易分解，转化成其他的活性氧物种。

除传统的工业制备法(乙基蒽醌法)外，最近兴起的光催化、电催化及光电催化等方法也是产生 H_2O_2 的有效途径。由于后者利用光、电等清洁能源催化氧化水产生 H_2O_2，具有绿色、清洁等优点，受到了研究者们极大的关注，在环境污染治理方面应用广泛。Yusuke 等[35]合成高分子氰基桥联异核金属络合物，分别利用 Ru 和 MII 部分催化氧气的双电子还原和水的氧化，最终实现光催化合成 H_2O_2；Chen 等[36]利用疏水性 Ti 掺杂 MOF 材料光催化产生 H_2O_2，生成的 H_2O_2 迅速转移至水相减少自分解损失。

目前过氧化氢的检测方法主要有 4 种：(1)紫外光谱法，由于吸收系数小，通过紫外光谱直接测量溶液中少量的 H_2O_2 十分困难[11]；(2)荧光探针法，常见的荧光探针分子有羟基苯乙酸和二氢罗丹明 123[37]；(3)化学发光法，常用的探针分子是荧光素(pH 9)和鲁米诺(pH＞10)[33]；(4)显色法，常见的显色剂有碘离子、Ti^{4+} 离子和 DPD(N,N-二甲基对苯二胺)[38]。

2　活性氧物种在环境污染物降解转化过程中的作用

2.1　大气污染物

大气污染对人类的健康造成了严重的威胁。研究表明，空气污染是诱发呼吸道感染、肺部病变甚至癌症的重要原因[1]。大气污染治理已是刻不容缓。大气污染物主要包括有机挥发性气体(VOCs)和氮氧化物(NO_x)。

有机挥发性气体(VOCs)主要包括甲醛、丙酮、甲苯及其他芳香烃化合物[39]。近年来，光催化等一些高级氧化技术被应用于 VOCs 去除领域，其中 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 等活性氧物种在反应过程中发挥着

巨大作用。Rao等[40]制备的Er掺杂TiO_2光催化剂可以活化催化剂表面吸附的分子氧和表面羟基生成$\cdot O_2^-$和·OH,在VOCs去除方面发挥了重要作用,通过进一步筛选不同的VOCs污染物发现,$\cdot O_2^-$去除乙烯和乙醛等小分子VOCs的效果更为显著;·OH去除邻二甲苯这类苯系化合物作用效果更好。Dong等[41]的研究也得到了一致的结论,其研究发现·OH有助于氧化甲苯生成苯甲醛、苯甲酸,或是使甲苯氧化开环生成羰基化合物最终使其彻底矿化。结合理论计算结果可知,具有强氧化性的·OH可以攻击苯环上与支链相邻的C=C键,从而实现苯环的氧化开环。Chen等[42]对比研究了紫外光和真空紫外光照射下TiO_2体系中苯乙烯的光催化转化机理。结果发现,真空紫外光照射下苯乙烯光催化降解率和矿化率(8 min内分别为100%和51%)均高于仅紫外光照射条件(60 min内分别为86%和21%),其效率提高的主要原因是真空紫外光照射下TiO_2可以光解水分子产生·OH。而光解额外产生的·OH可以把苯乙烯氧化为苯乙醛和苯乙酸,然后再使其进一步矿化为CO_2和H_2O。仅紫外光照射下就无法产生·OH,苯乙烯则首先发生环异构化反应生成苯并环丁烯,然后自发转化为更难降解的化合物。

氮氧化物(NO_x)不仅会造成雾霾、光化学烟雾和酸雨,也会引起中毒、阻塞性肺病和肺癌等一系列的健康问题[43]。在NO_x去除过程中,多种活性氧物种都发挥了重要的作用;其中,$\cdot O_2^-$被认为是NO氧化去除过程中最有利的活性氧物种,因为它可以直接把NO一步氧化到无毒的NO_3^-,而不产生其他的毒副中间产物。Li等[44]研究发现,含氧空位BiOCl材料诱导产生的$\cdot O_2^-$可以单边桥联的方式与NO反应生成NO_3^-。其他活性氧物种,如·OH和$^1O_2$,在推动NO分级氧化进程中,也发挥了一定的作用。Wang等[45]在超薄碳掺杂钼酸铋材料光催化去除NO的机制研究中发现,光催化过程中产生的·OH、$\cdot O_2^-$、$^1O_2$等多种活性氧物种在NO去除过程中都发挥了相应的作用(图3)。

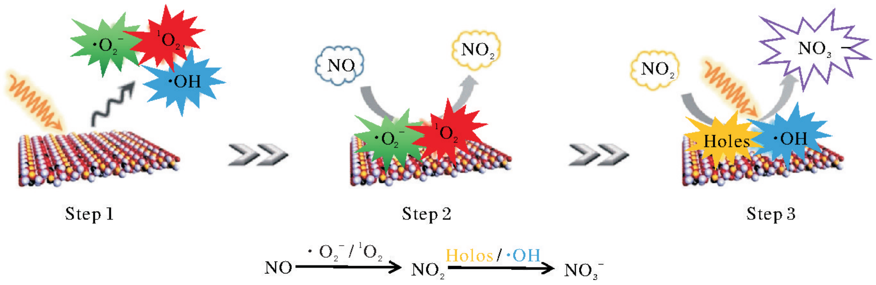


图3 活性氧物种诱导的光催化NO去除的可能步骤[45]

Fig.3 The supposed steps of reactive oxygen species induced photocatalytic NO removal[45]

2.2 水中有机污染物

人类在生活生产过程中产生的废水中含有大量的有机污染物,主要包括有机染料、有机农药和抗生素。这些污染物对土壤、河流和地下水造成了严重污染。

芬顿法可以产生大量强氧化能力的·OH,是降解有机染料的有效方法之一[10]。例如,Sun等[46]通过筛选合适的pH、H_2O_2浓度、污染物浓度等构建的芬顿体系可产生大量·OH,能有效降解橙G染料,在60 min内橙G的脱色率可达94.6%。值得注意的是,芬顿法虽然降解效果显著,但是对反应体系的pH要求严格且需要消耗大量的氧化剂,这严重制约了其应用。因此,研究人员又发展了类芬顿及光、电辅助的类芬顿方法来进行染料降解[12,15]。Inchaurrondo等[47]利用商业化硅藻土(含铁量3.5%)代替Fe^{2+}活化H_2O_2,产生的·OH矿化去除甲基橙效率可达到67%,同时Fe浸出率小于2.25%,较好地保持了催化剂的稳定性。Xu等[48]构造的Ti^{3+}-TiO_2-C_3N_4光催化体系不需额外添加H_2O_2,可以直接活化分子氧生成H_2O_2,在类芬顿体系下H_2O_2进一步转化为·OH,用于污染物的高效去除。Ding等[49]构建了阳极光催化氧化-阴极芬顿氧化结合的电化学双池系统用于处理罗丹明B染料污染物。相比于单池的光催化-芬顿电化学系统,该系统具有更好的罗丹明B降解效率和矿化效率,这主要是因为阳极产生的光生电子迁移到阴极可以促进氧气还原产生更多的H_2O_2,避免了单池系统中H_2O_2的损耗,最终促进类芬顿反应产生更多的·OH降解罗丹明B。此外,Wang等[50]在$BiOBr/Bi_2MoO_6$异质结材料光催化降解罗丹明B

的机理研究中发现,除空穴外,·OH 和 $·O_2^-$ 对于罗丹明 B 的降解也有一定的促进作用。

农药的过度施用导致其在环境中不断残留和富集,对人类健康造成了严重威胁。高级氧化技术是降解有机农药分子最有效的方法之一,活性氧物种在其中发挥了十分重要的作用。由于不同农药分子的官能团不同,所以具有不同氧化能力的活性氧物种降解和去除不同农药的作用机制也有差异。Ding 等[51]发现自掺杂 Bi_2WO_6 材料产生更多的 $·O_2^-$ 有助于通过加氢还原脱氯,从而实现氯原子的脱离。此外,产生的少量的 ·OH 则可以通过氧化羟基化作用实现脱氯从而减小污染物毒性。Hyejin 等[52]设计制备的 Cu_xP 固体环境修复剂可以直接活化空气中的氧气分子发生两电子还原反应生成 H_2O_2,然后进一步催化分解成强氧化活性的 ·OH,对 4-氯酚农药污染物有很好的去除效果。而对照样品 CoP 却几乎不能降解 4-氯酚,其主要原因是 Cu_xP 和氧气分子发生的是三电子过程,生成的 H_2O_2 会和 Cu^+ 发生类芬顿反应生成 ·OH,而 CoP 生成的 H_2O_2 则无法转化至有效的活性物种。Xu 等[24]研究了不同条件下含氧空位 TiO_2 光催化降解 4-氯酚的机制。通过 ESR 对活性氧物种的测定结果,他们发现空气气氛煅烧引入氧空位制得的 A-TiO_2 可以有效地活化氧气分子生成 $·O_2^-$,其在阻止 4-氯酚光降解过程中中间体的积累方面起着重要作用。然而,氮气气氛煅烧引入氧空位制得的 N-TiO_2 虽然具有更好的可见光吸收,但不能有效地活化分子氧。多余的光生电子反而会充当还原剂参与对苯醌向对苯氢醌的转化,使得降解产物无法进一步矿化。Ding 等[9]设计的电催化/电芬顿体系比单纯的电催化或芬顿过程具有更优异的阿特拉津去除和矿化效率。这主要归因于阳极发生的分子氧活化和类芬顿反应产生的大量 ·OH 和 $·O_2^-$,其可以促进阿特拉津羟基化脱氯过程及后续的三嗪酮的开环矿化。

近年来抗生素的滥用导致环境中产生了耐药性超级细菌,其对生态平衡和人类健康造成严重影响。Xu 等[7]通过光催化技术降解环丙沙星也取得了优异的性能。光照 40 min 就可以基本完全去除环丙沙星,其矿化效率超过 50%,生物毒性几乎完全消失。进一步研究发现,·OH、$·O_2^-$ 和 $^1O_2$ 可以通过羟基化作用脱去 F 原子,进而继续断开哌嗪环使其得以深入矿化。这些活性氧物种在降解过程中都发挥了重要作用。此外,包括理论计算和实验探究在内的大量研究表明,·OH 等活性氧物种在多种抗生素降解过程中作用明显[5,53-54]。Luo 等[5]发现利用酸修饰的生物炭活化 H_2O_2 可以产生大量的 ·OH,对环丙沙星的去除率高达 93%。对于磺胺二甲嘧啶抗生素,Ji 等[53]通过理论计算研究发现,·OH 和 $·O_2^-$ 更易攻击碳骨架上的亲核位点,以降低污染物的生物毒性,最终完全降解。Pi 等[54]发现四环素的光催化降解路径主要包含 ·OH 介导的自由基过程和 $^1O_2$ 介导的非自由基过程。

2.3　细菌污染物

环境中滋生的有害细菌等微生物容易造成生物污染,对生物体造成健康威胁。环境催化杀菌被认为是解决这一问题的有效手段而被广泛研究。其中产生的大量活性氧物种凭借其强氧化能力,在细菌杀灭过程中发挥了重要作用。Sun 等[55]研究发现,在有氧条件下非晶态的纳米铁微球比常规的晶体纳米铁表现出更高的大肠杆菌灭活率和物理去除效率。这主要归因于溶液中铁的加速溶解和分子氧的活化,从而产生了更多的活性氧物种,特别是游离的 ·OH。相反,常规的晶体纳米铁倾向于产生表面 ·OH,因此其与大肠杆菌之间有限的物理接触阻碍了其杀菌能力。此外,非晶态的纳米铁微球释放的溶解铁的水解产生了大量的松散的 FeOOH 来包裹大肠杆菌,从而增加了大肠杆菌膜的功能障碍。同时,这种水解过程降低了大肠杆菌胶体的稳定性,并导致其快速凝结和沉淀,有利于其物理去除。Wang 等[56]利用超薄碳包覆的磁性铁酸钴光催化剂实现了大肠杆菌的有效杀灭,发现空穴、$·O_2^-$ 和 H_2O_2 是杀菌过程中的主要活性物种。针对环境污水中耐药性细菌难以通过生物降解法去除这一难题,Ren 等[57]设计了聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜 TiO_2 纳米科技复合光催化膜反应器,利用紫外光和光催化产生的大量活性氧物种,可以有效地杀灭和去除环境中的耐药性细菌,去除效率达 98%。Ethel 等[58]合成的量子点和光敏染料结晶紫复合物对多种耐药性革兰氏阳性和革兰氏阴性菌具有杀菌活性,主要归功于大量活性氧物种的产生,量子点和光敏染料之间的紧密接触能加速电子和能量转移过程,进而产生了大量有细胞毒性的 $^1O_2$ 和 $·O_2^-$。

3　总结与展望

活性氧物种作为高级氧化技术的主要活性中间体,在大气净化、废水处理和细菌污染物处理方面发挥了非常重要的作用。目前,利用活性氧物种进行污染控制和环境修复的研究广泛,但活性氧物种在

环境污染物降解过程中的作用机制还需要进一步的完善。对于此项研究工作,我们认为还有以下几个方面需要解决:

1)活性氧物种产生方法的优化。当前活性氧物种产生方法众多,但是容易受二次污染、效率低、工序复杂等条件限制,因此,开发绿色、高效、便捷的活性氧物种产生新方法十分重要。

2)活性氧物种的定量检测。活性氧物种作为一类反应活性高的中间体,极易在自然环境条件下猝灭,其寿命十分短暂。在反应过程中捕获和检测这些含量极少的活性氧物种往往十分困难,对其进行准确的定量检测也十分困难。这需要我们研究开发出更灵敏的活性氧物种检测手段。

3)多种活性氧物种协同降解机制的研究。在高级氧化技术去除污染物过程中,其中活性氧物种的生成过程相对比较复杂,活性氧物种的产生往往不是单一的,而是多种活性氧物种同时产生,活性氧物种中间也发生了相互转化。因此,在研究活性氧物种降解作用机制时,仅考虑一种活性氧物种是不全面的。研究多种活性氧物种协同降解机制更能模拟实际污染物处理过程。

参考文献 References

[1] LI X,JIN L,KAN H.Air pollution: a global problem needs local fixes [J]. Nature,2019,570: 437-439.

[2] CHU C,RYBERG E C,LOEB S K,et al.Water disinfection in rural areas demands unconventional solar technologies [J]. Accounts of chemical research,2019,52(5): 1187-1195.

[3] DING X,YANG X,XIONG Z,et al. Environment pollutants removal with Bi-based photocatalysts[J]. Progress in chemistry,2017,29(9): 1115-1126.

[4] GAO Y,CHEN Z,ZHU Y,et al.New insights into the generation of singlet oxygen in the metal-free peroxymonosulfate activation process: important role of electron-deficient carbon atoms [J]. Environmental science & technology,2020,54(2): 1232-1241.

[5] LUO K,YANG Q,PANG Y,et al. Unveiling the mechanism of biochar-activated hydrogen peroxide on the degradation of ciprofloxacin [J]. Chemical engineering journal,2019,374: 520-530.

[6] ZENG Q,CHANG S,BEYHAQI A,et al. Efficient electricity production coupled with water treatment via a highly adaptable,successive water-energy synergistic system [J]. Nanoenergy,2020,67: 104237-104246.

[7] XU X,DING X,YANG X,et al. oxygen vacancy boostedphotocatalytic decomposition of ciprofloxacin over Bi_2MoO_6: oxygen vacancy engineering, biotoxicity evaluation and mechanism study [J]. Journal of hazardous materials,2018,364: 691-699.

[8] ZENG L,MCKINLEY J W. Degradation of pentachlorophenol in aqueous solution by audible-frequencysonolytic ozonation [J]. Journal of hazardous materials,2006,135: 218-225

[9] DING X,WANG S,SHEN W,et al. Fe@Fe_2O_3 promoted electrochemical mineralization of atrazine via a triazinon ring opening mechanism [J]. Water research,2017,112: 9-18.

[10] HUANG X,HOU X,JIA F,et al. Ascorbate-promoted surface iron cycle for efficient heterogeneous Fenton alachlor degradation with hematite nanocrystals [J]. ACS applied materials & interfaces,2017,9(10): 8751-8758.

[11] NOSAKA Y,NOSAKA A Y. Generation anddetection of reactive oxygen species in photocatalysis [J]. Chemical reviews,2017,117(17): 11302-11336.

[12] FENTON H J H,JACKSON H J.Oxidation of polyhydric alcohols in presence of iron [J]. Journal of the chemical society,transactions,1894,65:899-910.

[13] LI H,SHANG J,YANG Z,et al. Oxygenvacancy associated surface Fenton chemistry: surface structure dependent hydroxyl radicals generation and substrate dependent reactivity [J]. Environmental science & technology,2017,51(10): 5685-5694.

[14] MU Y,AI Z,ZHANG L. Phosphate shifted oxygen reduction pathway on Fe@Fe_2O_3 core-shell nanowires for enhanced reactive oxygen species generation and aerobic 4-chlorophenol degradation [J]. Environmental science & technology,2017,51(14): 8101-8109.

[15] ZHANG M H,DONG H,ZHAO L,et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective [J]. Science of thetotal environment,2019,670: 110-121.

[16] XU T,ZHU R,SHANG H,et al. Photochemical behavior offerrihydrite-oxalate system:interfacial reaction mechanism and charge transfer process [J]. Water research,2019,159: 10-19.

[17] LI H,SHI J,ZHAO K,et al. Sustainable molecular oxygen activation with oxygen vacancies on the {001} facets of BiOCl nanosheets under solar light [J]. Nanoscale,2014,6(23): 14168-14173.

[18] BURNS J M,COOPER W J,FERRY J L,et al. Methods forreactive oxygen species(ROS) detection in aqueous environments [J]. Aquatic sciences,2012,74(4): 683-734.

[19] MATTHEWS R W. The radiation chemistry of the terephthalate dosimeter [J]. Radiation research,1980,83(1): 27-41.

[20] WANG D,ZHAO L,GUO L H,et al. Online detection of reactive oxygen species in ultraviolet(UV)-irradiated nano-TiO_2 suspensions by continuous flow chemiluminescence [J]. Analytical chemistry,2014,86(21): 10535-10539.

[21] HAYYAN M,HASHIM M A,ALNASHEF I M. Superoxide ion: generation and chemical implications [J]. Chemical reviews,2016,116(5): 3029-3085.

[22] LIEN D H,UDDIN S Z,YEH M,et al. Electrical suppression of all nonradiative recombination pathways in monolayer semiconductors [J]. Science,2019,364(6439): 468-471.

[23] XU X,YANG N,WANG P,et al. Highly intensified molecular oxygen activation on Bi@Bi_2MoO_6 via a metallic Bi-coordinated facet-dependent effect [J]. ACS applied materials & interfaces,2020,12(1): 1867-1876.

[24] XU M,CHEN Y,QIN J,et al. Unveiling the role of defects on oxygen activation and photodegradation of organic pollutants [J]. Environmental science & technology, 2018, 52(23): 13879-13886.

[25] OGUMA J,KAKUMA Y,MURAYAMA S,et al. Effects of silica coating on photocatalytic reactions of anatase titanium dioxide studied by quantitative detection of reactive oxygen species [J]. Applied catalysis B:environmental,2013,129: 282-286.

[26] LAOIRE C O,MUKERJEE S,ABRAHAM K M,et al. Elucidating the mechanism of oxygen reduction for Lithium-air battery applications [J]. Journal of physical chemistry C,2009,113(46): 20127-20134.

[27] HAWKINS C L,DAVIES M J. Detection and characterisation of radicals in biological materials using EPR methodology [J]. Biochimica et biophysica acta-general subjects,2014,1840(2): 708-721.

[28] DEMYANENKO A V,BOGOMOLOV A S,DOZMOROV N V,et al. Singlet oxygen $^1O_2$ in photocatalysis on TiO_2:where does it come from? [J]. Journal of physical chemistry C,2019,123(4): 2175-2181.

[29] DI MASCIO P,MARTINEZ G R,MIYAMOTO S,et al. Singlet molecular oxygen reactions with nucleic acids,lipids,and proteins [J]. Chemical reviews,2019,119(3): 2043-2086.

[30] WANG H,YONG D,CHEN S,et al. Oxygen-vacancy-mediated exciton dissociation in BiOBr for boosting charge-carrier-involved molecular oxygen activation [J]. Journal of the American chemical society,2018,140(5): 1760-1766.

[31] WANG H,JIANG S,SHAO W,et al. Optically switchable photocatalysis in ultrathin black phosphorus nanosheets [J]. Journal of the American chemical society,2018,140(9): 3474-3480.

[32] DAIMON T,NOSAKA Y. Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO_2 photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence [J]. Journal of physical chemistry C,2007,111(11): 4420-4424.

[33] TACHIKAWA T,MAJIMA T. Single-molecule,single-particle fluorescence imaging of TiO_2-based photocatalytic reactions [J]. Chemical society reviews,2010,39(12): 4802-4819.

[34] WU H,SONG Q,RAN G,et al. Recent developments in the detection of singlet oxygen with molecular spectroscopic methods [J]. Trac-trends in analytical chemistry,2011,30(1): 133-141.

[35] YUSUKE A,TOMOYOSHI S,KEI O,et al. Dual function photocatalysis of cyano-bridged heteronuclear metal complexes for water oxidation and two-electron reduction of dioxygen to produce hydrogen peroxide as a solar fuel [J]. Chemical communications,2017,53(24): 3473-3476.

[36] CHEN X,KUWAHARA Y,MORI K,et al. A hydrophobic titanium doped zirconium-based metal organic framework for photocatalytic hydrogen peroxide production in a two-phase system [J]. Journal of materials chemistry A,2020,8(4): 1904-1910.

[37] ISHIBASHI K,FUJISHIMA A,WATANABE T,et al. Light intensity dependent behavior of active oxygen species formed at TiO_2 film and water interface [J]. Electrochemistry,2001,69(3): 160-164.

[38] SAHEL K,ELSELLAMI L,MIRALI I,et al. Hydrogen peroxide and photocatalysis [J]. Applied catalysis B:environmental,2016,188: 106-112.

[39] ZHU J,WONG S L,CAKMAK S. Nationally representative levels of selected volatile organic compounds in canadian residential indoor air: population-based survey [J]. Environmental science & technology,2013,47(23): 13276-13283.

[40] RAO Z,XIE X,WANG X,et al. Defect chemistry of Er^{3+}-doped TiO_2 and its photocatalytic activity for the degradation of flowing gas-phase VOCs [J]. Journal of physical chemistry C,2019,123(19): 12321-12334.

[41] DONG X A,CUI W,WANG H,et al. Promoting ring-opening efficiency for suppressing toxic intermediates during photocatalytic toluene degradation via surface oxygen vacancies [J]. Science bulletin,2019,64(10): 669-678.

[42] CHEN J,HE Z,JI Y,et al. OH radicals determined photocatalytic degradation mechanisms of gaseous styrene in TiO_2 system under 254 nm versus 185 nm irradiation: combined experimental and theoretical studies [J]. Applied catalysis B: environmental,2019,257: 117912-117919.

[43] LI H,SHANG H,LI Y,et al. Interfacial charging-decharging strategy for efficient and selective aerobic NO oxidation on oxygen vacancy [J]. Environmental science & technology,2019,53(12): 6964-6971.

[44] LI H,SHANG H,CAO X,et al. Oxygen vacancies mediated complete visible light NO oxidation via side-on bridging superoxide radicals [J]. Environmental science & technology,2018,52(15): 8659-8665.

[45] WANG S,DING X,ZHANG X,et al. In situ carbon homogeneous doping on ultrathin bismuth molybdate: a dual-purpose strategy for efficient molecular oxygen activation [J/OL]. Advanced functional materials,2017,27(47): 1703923[2020-05-12].https://doi.org./10.1002/adfm.201703923.

[46] SUN S P,LI C J,SUN J H,et al. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study [J]. Journal of hazardous materials,2009,161: 1052-1057.

[47] INCHAURRONDO N,FONT J,RAMOS C P,et al. Natural diatomites: efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange Ⅱ [J]. Applied catalysis B: environmental,2016,181: 481-494.

[48] XU J,DAI G,CHEN B,et al. Construction of Ti^{3+}-TiO_2-C_3N_4por compound coupling photocatalysis and Fenton-like

process: self-driven Fenton-like process without extra H_2O_2 addition [J]. Chemosphere, 2020, 241: 125022-125027.

[49] DING X, AI Z, ZHANG L. A dual-cell wastewater treatment system with combining anodic visible light driven photoelectrocatalytic oxidation and cathodic electro-Fenton oxidation [J]. Separation and purification technology, 2014, 125: 103-110.

[50] WANG S, YANG X, ZHANG X, et al. A plate-on-plate sandwiched Z-scheme heterojunction photocatalyst: BiOBr-Bi_2MoO_6 with enhanced photocatalytic performance [J]. Applied surface science, 2017, 391: 194-201.

[51] DING X, ZHAO K, ZHANG L. Enhanced photocatalytic removal of sodium pentachlorophenate with self-doped Bi_2WO_6 under visible light by generating more superoxide ions [J]. Environmental science & technology, 2014, 48(10): 5823-5831.

[52] HYEJIN K, JONGHUN L, SEONGGYU L, et al. Spontaneous generation of H_2O_2 and hydroxyl radical through O_2 reduction on copper phosphide under ambient aqueous condition [J]. Environmental science & technology, 2019, 53(5): 2918-2925.

[53] JI H, DU P, ZHAO D, et al. 2D/1D graphitic carbon nitride/titanate nanotubes heterostructure for efficient photocatalysis of sulfamethazine under solar light: catalytic "hot spots" at the rutile-anatase-titanate interfaces [J/OL]. Applied catalysis B: environmental, 2020, 263: 118357 [2020-05-12]. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118357.

[54] PI Z, LI X, WANG D, et al. Persulfate activation by oxidation biochar supported magnetite particles for tetracycline removal: performance and degradation pathway [J]. Journal of cleaner production, 2019, 235(20): 1103-1115.

[55] SUN H, WANG J, JIANG Y, et al. Rapid aerobic inactivation and facile removal of *Escherichia coli* with amorphous zero-valent iron microspheres: indispensable roles of reactive oxygen species and iron corrosion products [J]. Environmental science & technology, 2019, 53(7): 3707-3717.

[56] WANG T, JIANG Z, AN T, et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic bacterial inactivation by ultrathin carbon-coated magnetic cobalt ferrite nanoparticles [J]. Environmental science & technology, 2018, 52(8): 4774-4784.

[57] REN S J, CHANHEE B, NING G, et al. Photocatalytic reactive ultrafiltration membrane for removal of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes from wastewater effluent [J]. Environmental science & technology, 2018, 52(15): 8666-8673.

[58] ETHEL G A O, ALEXANDER J M, IMAD N, et al. Photoactivable polymers embedded with cadmium-free quantum dots and crystal violet: efficient bactericidal activity against clinical strains of antibiotic-resistant bacteria [J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(13): 12367-12378.

Application of reactive oxygen species in environmental pollutants degradation and transformation

XU Xiao, YANG Xianglong, CHEN Ting, DING Xing, CHEN Hao

College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, *China*

Abstract Utilizing reactive oxygen species(ROS), a class of oxygen free radicals or non-radical derivatives of oxygen with oxidizing ability to degrade environmental pollutants is one of the greenest and most effective chemical means for pollution control and environmental remediation. However, the formation and reaction mechanism of ROS in the degradation and transformation of environmental pollutants need to be further studied. This article reviews recent research progress on ROS(hydroxyl radical, superoxide anion, singlet oxygen and hydrogen peroxide) for environmental pollutants removal in recent years and introduces the chemical properties, generating pathways and detection methods of these common ROS. We also summarize the applications and profound reaction mechanism of ROS in air purification, organic wastewater treatment, bacterial inactivation and simultaneously prospected the development of the production technology, quantitative detection, and synergistic degradation effects of ROS in the degradation and transformation of environmental pollutants.

Keywords reactive oxygen species; photocatalysis technology; pollution control; environmental remediation; synergistic degradation; pollutant degradation

（责任编辑：赵琳琳）