

# UV-LED 联合高碘酸盐高效降解废水中染料的技术探究

徐亦琪, 章 钰, 苏 晗, 牛丽君, 冯明宝\*

(厦门大学 环境与生态学院, 福建 厦门 361102)

**摘要:**针对有色染料在水中难以被天然降解或被传统污水处理工艺去除的问题,本研究开发了紫外发光二极管(UV-LED)联合高碘酸盐(PI)的高级氧化工艺,以去除水环境中有色染料。结果表明,该体系适用于较宽的 pH 范围,且当波长约为 270 nm、PI 浓度为 1 mmol/L 时降解效能最优;环境中  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  对染料去除表现出抑制作用,而  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和天然腐植酸对体系影响较小。通过淬灭实验和电子顺磁共振实验证实,UV-LED/PI 体系降解污染物的主要活性物质为羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和单线态氧( $^1\text{O}_2$ )。此外,探究亚甲基蓝(MB)在体系中的转化产物并提出反应路径,对 MB 及转化产物做多靶点毒性预测,发现转化产物生物可降解性显著提高,但仍然表现出一定的急慢性毒性。

**关键词:**染料;紫外发光二极管;高碘酸盐;机理探究;毒性预测

中图分类号:X703

文献标识码:A

## Efficient degradation of common dyes by the combination of UV-LED and periodate

XU Yiqi, ZHANG Yu, SU Han, NIU Lijun, FENG Mingbao\*

(College of the Environment & Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

**Abstract:** To address the issue that dyes are recalcitrant to hydrolysis and conventional water treatment strategies, an ultraviolet light-emitting diode (UV-LED)/periodate (PI) advanced oxidation process was developed for dye removal. The results showed that this system was applicable to a wide pH range. The dyes were completely removed in 40 minutes optimally with 270 nm UV-LED and 1 mmol/L PI.  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  showed inhibitory effects on dye decomposition, while  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and humic acid had a negligible effect on the system. Quenching experiments and electron paramagnetic resonance experiments were conducted to explore the reactive species involved in the oxidation process. It was confirmed that hydroxyl radicals and singlet oxygen dominated the degradation of pollutants. In addition, the transformation products of methylene blue (MB) in the system were explored and the potential reaction pathway was proposed. Furthermore, the toxicity of MB and the transformation products were predicted via a series of in silico QSAR-based prediction approaches. It was found that the biodegradability of the transformed products was significantly improved. However, some products still exhibited acute/chronic toxicity.

**Keywords:** Dyes; UV-LED; Periodate; Mechanism; Toxicity prediction

## 0 引 言

合成染料是工业和城市废水中经常排放的持

久性微污染物,具有遗传毒性、内分泌干扰效应等,是新型有机污染物(Emerging Organic Pollutants, EOPs)的一种<sup>[1-4]</sup>。据统计,全球染料

收稿日期:2022-12-22 DOI: 10.20078/j.eep.20230217

基金项目:厦门大学校长研究基金(20720210081)

作者简介:徐亦琪(2001—),女,福建福州人,生态学专业。E-mail:33120202201895@stu.xmu.edu.cn

通讯作者:冯明宝(1989—),男,山东德州人,副教授,主要研究方向为高价铁基中间体氧化去除新兴有机污染物、新兴有机污染物在环境转化过程的水生毒性。E-mail:mfeng24@xmu.edu.cn

颜料产量每年约 80 万 t,其中中国产量占 40%,约 10%至 15%的染料在生产和使用过程中进入生态环境<sup>[5]</sup>。由于染料抗氧化能力、耐光性强,难以被生物降解,其在水体中能稳定存在;且其具有水生毒性,易对人类健康造成威胁<sup>[6]</sup>。同时,由于染料的排放导致水体色度提高、透光性下降,水生植物生长易受到影响。综上,合成染料的去除是一个亟需解决的环境问题。

目前对染料的常用处理办法有物理法、化学法、生物法等,但都无法实现染料水污染的高效环保治理。其中,芬顿法能高效地去除有机污染物,但其存在 pH 适用范围窄,容易絮凝产生铁污泥的问题,易造成二次污染,环保性不佳<sup>[7-8]</sup>;而微生物降解法对部分染料有较好的脱色效果,但其所需时间长、条件要求严格,存在效益低的问题<sup>[9]</sup>。

近年来,借助光化学工艺处理污水这一领域受到了人们的广泛关注<sup>[10-12]</sup>。其中,将紫外光与氧化剂偶联可产生高反应性的自由基,例如,UV/臭氧、UV/过硫酸盐、UV/PI 体系,这些自由基可进一步攻击水中有机污染分子中的富电子基团,使其相应的化学键断裂,进而提高降解污染物的效力<sup>[13-14]</sup>。PI 作为一种氧化剂具有安全、方便运输存储、易于被活化以及效率高等优点,近年来受到广泛关注<sup>[15]</sup>。此外,相比于传统的紫外光源,紫外发光二极管(UV-LED)具有可灵活调节大小、不含汞等优点,具备更广阔的应用前景<sup>[16]</sup>。本研究利用 UV-LED 活化高碘酸盐(PI)产生多种高活性自由基及非自由基活性物种攻击污染物,实现了染料的高效降解。

本研究以亚甲基蓝(MB)为典型实验对象,旨在探究 UV-LED 活化 PI 降解常见染料的效能;优化紫外光联合 PI 体系参数;提出染料在 UV-LED/PI 体系中的降解路径和机理;评估产物的环境健康效应,为高效环保地降解多种常见染料提供参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

降解目标染料亚甲基蓝(MB,  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ )、甲基橙(MO,  $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ )、甲基紫(MV,  $C_{25}H_{30}N_3Cl$ )、罗丹明 B(RhB,  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ )、孔雀石绿(MG,  $C_{23}H_{25}ClN_2$ )购于麦克林公司(中国上海),其它化学品包括高碘酸钠( $NaIO_4$ )来自阿拉丁公司,氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、腐植酸(HA,  $\geq 90\%$ )、

糠醇(FFA)、甲醇( $CH_3OH$ )、叔丁醇( $C_4H_{10}O$ )、四氯化碳( $CCl_4$ )、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMP)来自麦克林公司,氯化钠(NaCl)、硝酸钠( $NaNO_3$ )、硫酸钠( $Na_2SO_4$ )、碳酸氢钠( $NaHCO_3$ )来自国药化学试剂有限公司。

实验所用主要仪器包括 LED 紫外光源(深圳晟远达电子科技有限公司)、紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)和磁力搅拌器(DLAB MS-H-Pro 数显加热型圆盘磁力搅拌器)。

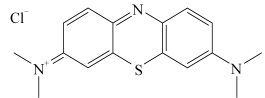
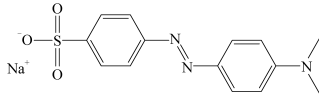
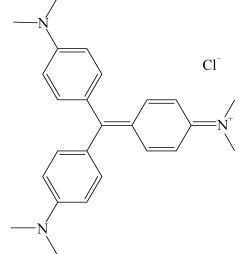
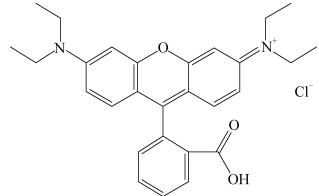
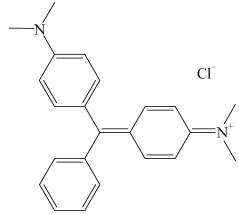
### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 不同染料的降解实验

降解实验在磁力搅拌器上进行,反应体积共 50 mL,染料浓度为 10 mg/L,UV-LED 与液面的距离为 2 cm。在反应体系中加入一定量的 PI,照射 UV-LED 启动反应。在一定的时间内取 3 mL 样品用紫外分光光度计分析染料的浓度。不同常见染料的结构式和最大吸收波长见表 1。

表 1 典型染料的结构和最大吸收波长

Table 1 Structure and maximum absorption wavelength of typical dyes

染料	结构式	最大吸收波长/nm
MB		663.6
MO		463.2
MV		583.4
RhB		552.2
MG		616.8

### 1.2.2 反应条件的影响实验

分别改变 UV-LED 紫外光源波长、PI 投加浓度和初始染料 pH 三项实验参数,控制单一变量进行联合体系下 MB 的降解实验。在一定的时间内取 3 mL 样品用紫外分光光度计分析染料的浓度。

### 1.2.3 天然水体中无机阴离子和腐殖质的影响实验

在联合反应体系中分别引入  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、腐植酸五种水环境中常见无机离子和天然有机质,计算不同氧化时间点 MB 残留浓度的变化<sup>[17]</sup>。共测定 40 min,每 5 min 取混合溶液样一次置于紫外可见分光光度计中测定一次吸光度。

### 1.2.4 机理探究实验

通过淬灭实验和电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 实验探究 UV-LED/PI 联合体系在降解 MB 过程中产生的自由基种类。淬灭实验分别以糠醇、甲醇、叔丁醇和四氯化碳作为自由基淬灭剂,在反应前将其加入溶液中与染料混合,以探究不同自由基对 UV-LED/PI 体系降解 MB 的影响;同时,采用 EPR 技术直接检测体系中存在的自由基,通过分析信号图中 g 因子、超精细分裂结构等来确定自由基的种类<sup>[18]</sup>。

### 1.3 分析方法

通过紫外分光光度计分析染料的浓度。通过 EPR 波谱仪测定体系中可能产生的自由基,选用 TEMP 和 DMPO 分别作为 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂。利用高分辨液相色谱-质谱联用仪 (LC/MS-MS) 识别 MB 经联合体系处理后的转化产物。此外,使用 ChemDraw 软件绘制 MB 及其转化产物的化

学结构,通过相关环境预测软件 (如 CompTox、QSAR Toolbox 和 EPI Suite<sup>TM</sup>) 对相应结构的生物可降解性及多靶点毒性效应进行预测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 UV-LED/PI 体系降解不同染料的性能

以 MB 为典型有机染料,探究 UV-LED 活化 PI 的性能。在 UV-LED 波长为 265 nm、PI 浓度为 1 mmol/L、初始 MB 浓度为 10 mg/L 条件下,UV-LED/PI 联合体系对 MB 的降解效果明显高于单独的 UV-LED 和单独的 PI 体系,如图 1(a) 所示。因此,UV-LED/PI 能够有效地活化 PI 降解有机染料。

此外,探究了 UV-LED/PI 联合体系对水中多种染料的降解性能,如图 1(b) 所示,包括 MG、MO、RhB、MV。结果表明,在 UV-LED 波长为 265 nm、PI 浓度为 1 mmol/L、初始染料浓度为 10 mg/L 条件下,各染料在 UV-LED/PI 联合体系作用下 40 min 后降解率均可达 85% 以上,其中 RhB、MG 在 5 min 降解率即可达 95% 及 85%。PI 作为氧化剂由于其活性较低 ( $E^0 = 1.6\text{ V}$ ) 不足以氧化污染物,只有通过被活化产生活性的中间产物 (比如,  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  和  $^1\text{O}_2$ ) 才能降解污染物<sup>[19-20]</sup>,因此我们推测单独 PI 是不足以降解其它染料的。此外,据报道单独紫外光无法降解以上染料<sup>[21-22]</sup>。因此,认为 UV-LED 能够活化 PI 降解多种染料,具有普适性。

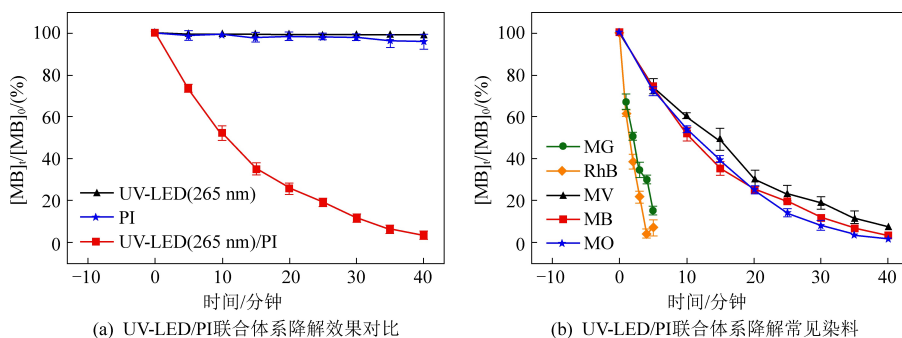


图 1 UV-LED/PI 体系对染料的降解性能分析

Fig. 1 Degradation performance of UV-LED/PI system for dye removal

相关研究表明,利用紫外光活化  $\text{TiO}_2$  降解 MB, 在 1 g/L 催化剂、初始 MB 浓度为 10 mmol/L、pH 为 11 的条件下,4 h 能实现约 75% 的 MB 降解率,而在 UV-LED/PI 联合体系中,40 min 内对 MB 的降解率已超过 75%,相较传统处理方法性能更高<sup>[23]</sup>。

### 2.2 反应条件对 UV-LED/PI 体系的影响

本研究探索了 UV-LED 波长对降解有机染料效能的影响,如图 2(a) 所示,分别设定紫外光照波长为 265、275、295、305、365、385、400 nm。由图可知,当 UV-LED 波长为 265 nm 和 275 nm 时,活

化 PI 降解污染物的效能最好。当 UV-LED 波长参数为 265 nm、275 nm 时,其辐射的紫外光属于短波紫外光(200~275 nm)。相较于长波紫外光

(320~400 nm)、中波紫外光(275~320 nm),短波紫外光能量更高,对 PI 的活化效果更好,降解效率更高。

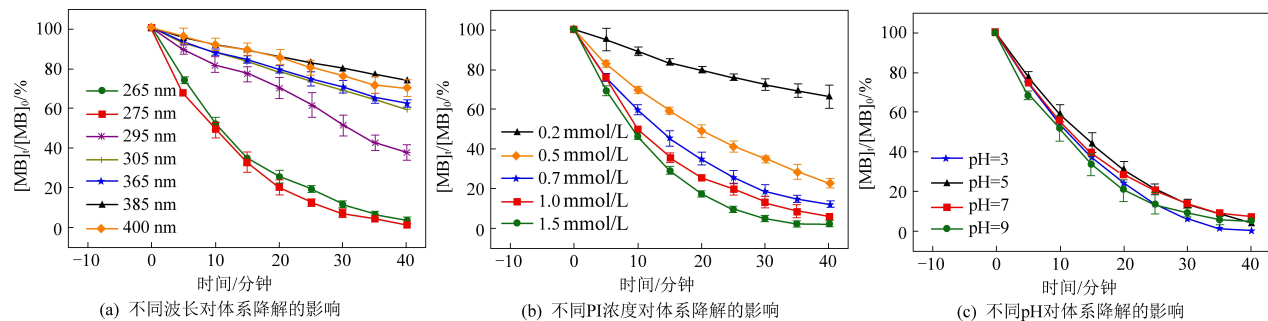


图 2 UV-LED/PI 体系的影响因子分析

Fig. 2 Effects of wavelength, PI concentration, and pH on MB degradation by UV-LED/PI oxidation

在 UV-LED 波长为 265 nm、初始 MB 浓度为 10 mg/L 条件下,考察了不同 PI 浓度对联合体系降解有机染料效能的影响,分别设定 PI 浓度梯度为 0.2、0.5、0.7、1.0、1.5 mmol/L。如图 2(b)所示,PI 浓度对联合体系降解有机染料效能有重要影响,PI 浓度越高,MB 降解速率越快。高 PI 浓度提高联合体系降解效能,但过高的 PI 对降解效能提高没有明显促进作用。当 PI 浓度达到 1 mmol/L 时,MB 在联合体系作用下反应 40 min 后可以被基本去除,且降解率超过 80%,因此认为 1 mmol/L 为最适 PI 浓度。

初始 pH 是影响光降解反应最重要的参数之一,根据已有文献推测,初始 pH 影响光活性物质的浓度和产生氧化性自由基的数量,另一方面也影响着有机染料的形态,以及  $\cdot\text{OH}$  与有机物的反应速率,因此研究其对有机染料的降解效率的影响有重要意义<sup>[24]</sup>。在 UV-LED 波长为 265 nm、PI 浓度为 1 mmol/L、初始 MB 浓度为 10 mg/L 条件下,考察了不同初始 pH 对有机染料光氧化降解效能的影响(图 2(c))。不同初始 pH (pH = 3、5、7、9) 下 MB 在联合体系作用下反应 40 min 后均可以被基本去除,降解率均超过 80%,且初始 pH 对降解速率没有显著影响,这表明在本实验条件下联合体系降解有机染料过程可以适应较宽的 pH 范围,有更强的水质适应性。

### 2.3 无机离子和天然有机质对 UV-LED/PI 体系的影响

常见染料废水中存在部分浓度较高的无机离子和天然有机质。在 UV-LED 波长为 265 nm、PI 浓度为 1 mmol/L、初始 MB 浓度为 10 mg/L 条件下,分别向体系中加入 1 mmol/L  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、

$\text{HCO}_3^-$  和 1 mg/L 天然腐殖质(HA),用于考察水环境中无机离子和天然有机质对联合体系降解有机染料的影响,结果如图 3 所示。由图可知,无机离子和天然有机质的存在对 UV-LED/PI 体系降解有机染料有一定的抑制作用。其中,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和腐殖质对 UV-LED 体系影响较小,40 min 染料的降解率仍可达 80% 以上。 $\text{HCO}_3^-$  表现出最强的抑制作用,40 min 后染料的降解率仅有 53%,其次是  $\text{NO}_3^-$ ,40 min 后染料的降解率为 78%。

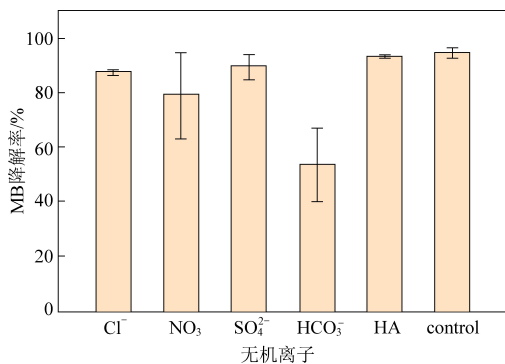


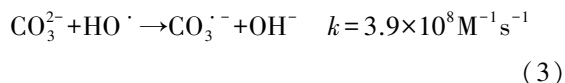
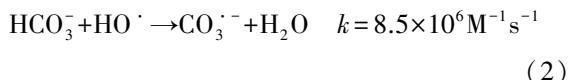
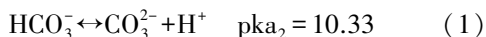
图 3 不同无机离子和天然有机质对 UV-LED/PI 体系降解 MB 的影响

Fig. 3 The effects of inorganic anions and humic acid on the removal efficiency of MB in UV-LED/PI system

相关研究也表明,废水中的无机离子和天然有机质作为内部因素,会对高级氧化体系反应活性造成一定程度的影响。水体中常见阴离子与  $\cdot\text{OH}$  的反应速率常数较高,消耗了体系中的活性物质,从而抑制了光反应活性<sup>[25-26]</sup>。以抑制作用最显著的  $\text{HCO}_3^-$  为例, $\text{HCO}_3^-$  能有效捕获  $\cdot\text{OH}$ , 反应转化成碳酸根自由基  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ , 涉及的反应见公式(1)~(3)<sup>[27]</sup>。此外,体系产生的活性组分对有机

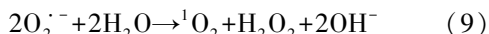
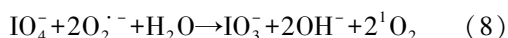
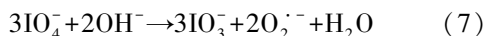
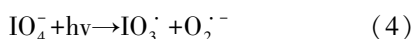


物具有非选择性,天然腐殖质能与染料竞争消耗活性组分,造成染料降解率下降。



## 2.4 UV-LED/PI 体系降解染料的机理探究

已有研究表明,在 UV/PI 体系中产生了大量的碘酸根自由基 ( $\text{IO}_3^\cdot$ ) 和高碘酸根自由基 ( $\text{IO}_4^\cdot$ )<sup>[15]</sup>,两种自由基通过链式反应产生活性氧物质 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ ,反应式如下(4)~(9)<sup>[19-20]</sup>:



但是目前缺乏  $\text{IO}_3^\cdot$  和  $\text{IO}_4^\cdot$  自由基的检测方法。本研究通过淬灭实验和 EPR 实验探究了 UV-LED/PI 体系的活性氧物质(比如, $^1\text{O}_2$ , $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ )。在淬灭实验中,分别选择糠醇作为 $^1\text{O}_2$ 的

淬灭剂、甲醇和叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂、四氯化碳作为超氧阴离子 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的淬灭剂。实验结果表明,不同淬灭剂对联合体系的降解效能存在不同影响,如图4(a)所示。糠醇明显抑制 UV-LED/PI 体系 MB 的降解,表明了 $^1\text{O}_2$ 在降解过程中存在且起到重要作用<sup>[28-29]</sup>;甲醇和叔丁醇对降解体系也存在一定抑制作用,可证明 $\cdot\text{OH}$ 在反应体系中存在并发挥了作用;加入四氯化碳作为淬灭剂时,MB 的去除率在 40 min 后仍然能够达到 80%以上,因此 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在该体系中基本没有发挥作用。

通过 EPR 实验进一步证明了 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的存在,选用 TEMP 作为 $^1\text{O}_2$ 的捕获剂,DMPO 作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂。由图4(b)和图4(c)可知,UV-LED/PI 联合体系中,反应 2.5 min 与 10 min 时均检测到了 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ ,而使用单一 PI 时没有两种自由基的信号出现。以上实验证明 UV-LED 能够高效地活化 PI 产生 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ ,通过这两种自由基完成降解过程。

综上所述,体系中 UV/LED 活化 PI 产生了大量的  $\text{IO}_3^\cdot$  和  $\text{IO}_4^\cdot$ ,其链式反应产生的自由基 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 发挥了主导作用,实现了 MB 的高效降解。

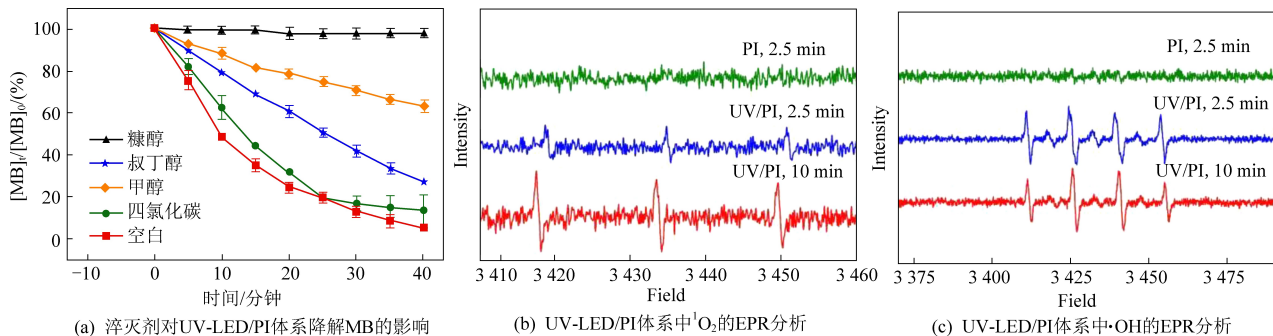


图4 淬灭实验结果及 EPR 分析

Fig. 4 Quenching test results and EPR analysis

## 2.5 亚甲基蓝在 UV-LED/PI 体系的反应路径及毒性预测

本研究采用固相萃取结合 LC-MS 技术进行 MB 降解产物的结构鉴定,通过正离子模式的测试分析共识别出 UV-LED/PI 联合体系降解水中 MB 过程的 5 种转化产物,分别是 TP-317、TP-333、TP-303、TP-230 和 TP-166(表 2)。这些产物质荷比(m/z)的实验值和理论值的误差较小,表明了相应结构推测的科学性和合理性。

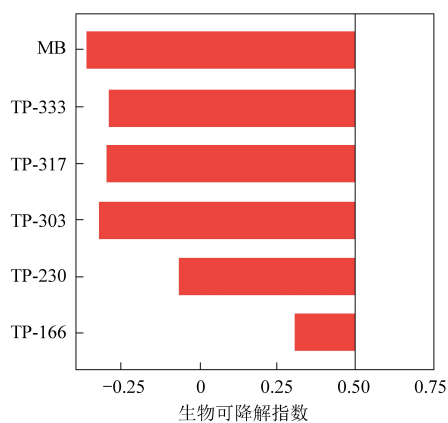
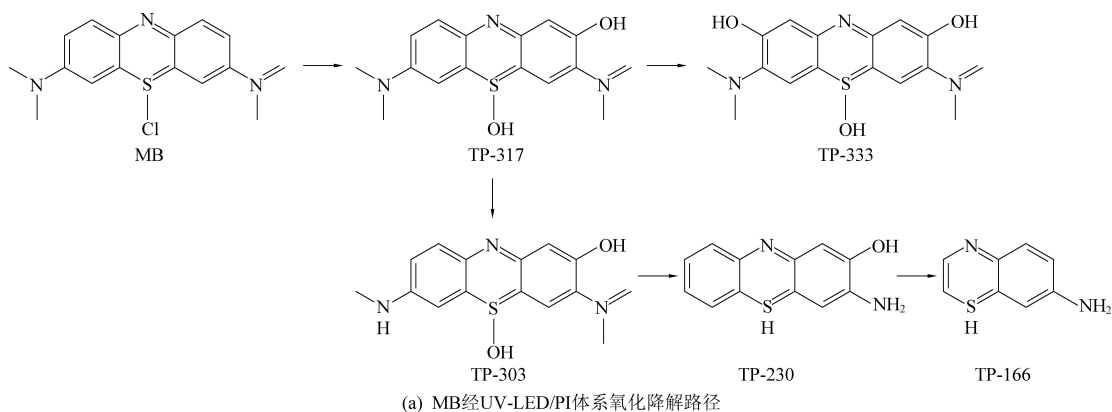
基于转化产物的分子结构并结合光活化 PI

的化学反应机理,推测 MB 在 UV-LED/PI 联合体系作用下的降解反应路径,如图5(a)所示。 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化性质可以与有机分子中的芳香环和碳-碳不饱和键发生电子转移、取代等反应<sup>[30]</sup>;而 $^1\text{O}_2$ 具有亲电性,能与不饱和化合物发生反应,引入氧原子。根据测试结果结合文献查询认为 UV-LED/PI 联合体系可通过活性物质攻击 MB 引入羟基将其氧化为 TP-317<sup>[31-33]</sup>,该产物经两条不同的氧化反应路径形成两个反应分支,进一步降解生成 TP-303 及 TP-230/TP-166。

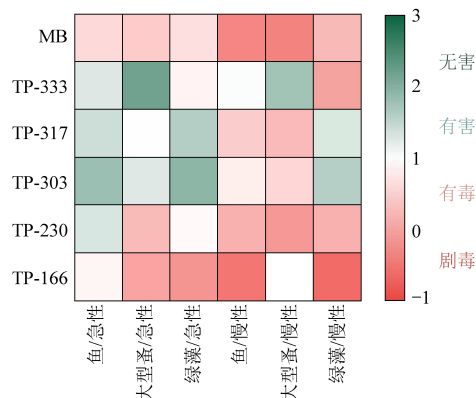
表 2 MB 转化产物的质谱信息

Table 2 Mass spectrum information of MB transformation products

有机物	$R_f/\text{min}$	分子式	模式	质荷比实验值( $m/z$ )	质荷比理论值( $m/z$ )	误差值/ $(10^{-6})$
TP-333	5.58	$C_{16}H_{19}N_3O_3S$	[M+H]	334.122 1	334.122 0	0.1
TP-317	5.26	$C_{16}H_{19}N_3O_2S$	[M+H]	318.127 4	318.127 1	0.3
TP-303	5.71	$C_{15}H_{17}N_3O_2S$	[M+H]	304.111 4	304.111 4	0
TP-230	5.10	$C_{12}H_{10}N_2OS$	[M+H]	231.057 9	231.058 7	-0.8
TP-166	5.88	$C_8H_{10}N_2S$	[M+H]	167.070 1	167.063 7	6.4



(b) 基于ECOSAR预测MB及其产物的生物可降解性



(c) 基于ECOSAR预测MB及其产物的急性慢性毒性

图 5 MB 氧化降解路径及其毒性预测

Fig. 5 Degradation pathways, biodegradability as well as acute and chronic prediction of MB and its transformation products

此外,本研究采用多靶点环境预测软件预测了MB及其经UV-LED/PI联合体系氧化所得转化产物的多靶点毒性,其中生物可降解性和水生生物急慢性毒性预测使用EPI Suite™软件中的BIOWIN5和ECOSAR实现,而致突变性、致癌性等更多性质使用CompTox和QSAR Toolbox预测。苯衍生物毒性与苯环上的取代基种类、数量及位置有关,通过将化合物中的非氢原子进行分类可构建苯衍生物毒性预测模型<sup>[34-35]</sup>。

MB转化产物不具有致突变性、致癌性、恶性肿瘤及糖尿病医学营养治疗的毒性(见表3);此外,TP-166的可生化性有显著提升,可通过后续生物处理实现产物的完全矿化。但转化产物对鱼、大型蚤和绿藻三种不同水生生物仍具有一定的急慢性毒性;同时,表3表明MB相应转化产物仍具有一定的发育毒性、基因毒性和雌激素效应。因此,MB转化过程的次生环境风险不容忽视,后续应完善相关研究进一步优化工艺以实现更彻底的污染修复。

表3 基于 QSAR 相关软件对 MB 及其转化产物的多靶点毒性预测

Table 3 Multi-endpoint toxicity prediction of MB and its transformation products

化合物	物质结构	多靶点毒性预测						
		致癌性	恶性肿瘤、 糖尿病医学 营养治疗	体外致 突变性	体内致 突变性	发育 毒性	基因 毒性	雌激素效应
MB	C3=C(N(C)C)C=C2C(=C3)N=C1C(=S2Cl)C=C(N(C)C)C=C1	Amd,Sa	No	Amd	Amd,H	YES	YES	No
TP-333	C3(O)=C(N(C)C)C=C2C(=C3)N=C1C(=S2O)C=C(N(C)C)C(O)=C1	Amd,Sa	No	Amd	Amd,H	YES	YES	YES
TP-317	C3=C(N(C)C)C=C2C(=C3)N=C1C(=S2O)C=C(N(C)C)C(O)=C1	Amd,Sa	No	Amd	Amd,H	YES	YES	YES
TP-303	C3=C(NC)C=C2C(=C3)N=C1C(=S2O)C=C(N(C)C)C(O)=C1	Amd,Sa	No	Amd	Amd,H	YES	YES	YES
TP-230	C3=CC=C2C(=C3)N=C1C(=S2O)C=C(N)C(O)=C1	No	No	No	H	—	—	—
TP-166	C1CN=C2C(=S1)C=C(N)C=C2	No	No	No	H			

注:Amd;芳香单胺和二烷基胺;H;H-受体-path3-H-受体;Sa;基因毒性致癌性的结构警报;No;未发现毒性警报;YES;发现毒性警报

### 3 结 论

(1)使用 UV-LED/PI 联合体系处理染料污水,能快速有效地降解多种常见染料。在 40 min 内该联合体系对 MB、MG、MO、RhB 和 MV 五种染料的降解率可达 90%以上。

(2)在紫外光照波长为 265 nm 或 275 nm 条件下联合体系降解 MB 效能最佳。PI 的浓度是影响降解速率的主要因素,联合体系的降解效能随 PI 浓度升高而增大,但过高浓度的 PI 对降解效能提高没有明显促进作用。此外,初始 pH 对联合体系降解效能无显著影响;水环境中常见的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和天然有机质对该联合体系基本没有影响,而  $\text{NO}_3^-$  及  $\text{HCO}_3^-$  对联合体系降解影响较显著。

(3)UV-LED 活化 PI 能够产生大量 $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$ 攻击染料分子使其降解。其中,联合体系作用后产生的降解产物与原有机染料相比可生化性提高,降解产物虽仍具有一定急慢性毒性,但可通过后续处理降低其毒性。

#### 参考文献 (References):

[1] Merouani S, Hamdaoui O. Sonolytic ozonation for water treatment: Efficiency, recent developments, and challenges [J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2019, 18:98-108.

[2] Yang Y, Zhang X, Jiang J. Which micropollutants in water environments deserve more attention globally? [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(1):13-29.

[3] 贡洁, 刘慧楠, 张怡妮, 等. 凹凸棒土/有机复合膜的制备及其染料吸附性能研究[J]. 能源环境保护, 2021, 35(4):

44-49.

GONG Jie, LIU Huinan, ZHANG Yini, et al. Preparation of at-pulgite/organic composite membrane and its dye adsorption properties [J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(4):44-49.

[4] 刘兴强, 刘辉峡, 王琳. 纳米氧化锌光催化降解有机染料废水污染物的研究[J]. 能源环境保护, 2018, 32(1):13-15.

LIU Xingqiang, LIU Huixia, WANG Lin. Study on photocatalytic degradation of organic dye wastewater by nano zinc oxide [J]. Energy Environmental Protection, 2018, 32(1):13-15.

[5] 高程, 黄涛, 彭道平. 吸附法处理印染废水的研究进展[J]. 能源环境保护, 2014, 28(1):30-34.

GAO Cheng, HUANG Tao, PENG Daoping. The research progress of adsorption method for dyeing wastewater treatment [J]. Energy Environmental Protection, 2014, 28(1):30-34.

[6] 吴健森, 孟耀庭, 潘月燕, 等. 亚临界水氧化技术处理高盐难降解有机废水研究进展[J]. 能源环境保护, 2022, 36(3):30-36.

WU Jiansen, MENG Yaoting, PAN Yueyan, et al. Research progress in the treatment of refractory organic wastewater with high salinity by subcritical water oxidation technology [J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(3):30-36.

[7] 潘继生, 邓家云, 张棋翔, 等. 羟基自由基高级氧化技术应用进展综述[J]. 广东工业大学学报, 2019, 36(2):70-77.

PAN Jisheng, DENG Jiayun, ZHANG Qixiang, et al. A review of the application of advanced oxidation technology of hydroxyl radicals [J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2019, 36(2):70-77.

[8] 李春庚, 甄新, 李亚丽, 等. 印染废水染料降解技术研究进展[J]. 应用化工, 2022, 4:1-7.

LI Chungeng, ZHEN Xin, LI Yali, et al. Advances in dye degradation technology of printing and dyeing wastewater [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 4:1-7.

- [9] 苏会敏. 微生物固定化处理亚甲基蓝废水实验研究[D]. 黑龙江:东北石油大学, 2021;3-5.  
SU Huimin. Experimental research on the treatment of methylene blue wastewater by immobilized microorganism [D]. Heilongjiang: Northeast Petroleum University, 2021;3-5.
- [10] Djaballah M L, Merouani S, Bendjama H, et al. Development of a free radical-based kinetics model for the oxidative degradation of chlorazol black in aqueous solution using periodate photoactivated process[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2020, 408:113102.
- [11] Guo K, Wu Z, Chen C, et al. UV/chlorine process: An efficient advanced oxidation process with multiple radicals and functions in water treatment[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(3):286-297.
- [12] 梁钊, 李子富, 周晓琴, 等. 氮掺杂二氧化钛催化氧化降解污水中四环素[J]. *环境工程*, 2019, 3:92-97.  
LIANG Zhao, LI Zifu, ZHOU Xiaoqin, et al. Photocatalytic oxidation of tetracycline by N-doped titanium dioxide in wastewater[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 3:92-97.
- [13] Babu D S, Srivastava V, Nidheesh P V, et al. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696:133961.
- [14] 赵妍. 高级氧化技术处理难降解有机污染物研究进展[J]. *广东化工*, 2019, 4:93-94.  
ZHAO Yan. Development in advanced oxidation processes for treatment of refractory organic pollutants [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 4:93-94.
- [15] 朱晓伟, 肖广锋, 周婷, 等. 高碘酸盐的活化及降解水体有机污染物研究进展[J]. *水处理技术*, 2021, 47(3):7-11.  
ZHU Xiaowei, XIAO Guangfeng, ZHOU Ting, et al. Research progress of periodate activation and degradation of organic pollutants in water[J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, 47(3):7-11.
- [16] 杨成双, 王新昌, 范冰丰, 等. 紫外发光二极管的应用及研究进展[J]. *佛山科学技术学院学报(自然科学版)*, 2021, 39(5):57-65.  
YANG Chengshuang, WANG Xinchang, FAN Bingfeng, et al. Application and research progress of ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Journal of Foshan University(Natural Science Edition)*, 2021, 39(5):57-65.
- [17] 杜超, 程德义, 代静玉, 等. 不同来源溶解性有机质在光辐射下产生活性氧基团能力的差异[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(7):2279-2287.  
DU Chao, CHENG Deyi, DAI Jingyu, et al. Differences in the ability of dissolved organic matter from different sources to produce reactive oxygen species under light irradiation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(7):2279-2287.
- [18] 王政, 张兴华, 张丽嘉, 等. 大气颗粒物中环境持久性自由基的电子顺磁共振检测方法[J]. *环境化学*, 2020, 39(2):317-325.  
WANG Zheng, ZHANG Xinghua, ZHANG Lijia, et al. Detection of environmentally persistent free radicals in atmospheric particulate matter by electron paramagnetic resonance[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(2):317-325.
- [19] Zong Y, Shao Y, Zeng Y, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by iron (II)-activated periodate: The significance of high-valent iron-oxo species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11):7634-7642.
- [20] Guo D, Yao Y, You S, et al. Ultrafast degradation of micropollutants in water via electro-periodate activation catalyzed by nanoconfined Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309:121289.
- [21] Haspulat Taymaz B, Taş R, Kaniş H, et al. Photocatalytic activity of polyaniline and neutral polyaniline for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV Light [J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(5):2849-2865.
- [22] Nguyen C H, Tran M L, Tran T T V, et al. Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO<sub>2</sub>/ZnO/rGO composites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 232:115962.
- [23] 陈再东, 解清杰, 滕辰亮, 等. 紫外 LED 点光源降解亚甲基蓝的动力学研究[J]. *印染助剂*, 2018, 35(7):17-21.  
CHEN Zaidong, XIE Qingjie, TENG Chenliang, et al. Kinetic study of the degradation of methylene blue by UV-LED point light [J]. *Textile Auxiliaries*, 2018, 35(7):17-21.
- [24] 孙杰, 曾沛, 张晗. UV/Fe(III)-富马酸盐体系对印染废水中橙黄 II 的降解效果[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(1):82-87.  
SUN Jie, ZENG Pei, ZHANG Han. Decolorization of orange II in Fe(III)-fumarate system under ultraviolet radiation [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(1):82-87.
- [25] Vione D, Carena L. The possible production of harmful intermediates is the "dark side" of the environmental photochemistry of contaminants (potentially adverse effects, and many knowledge gaps) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(9):5328-5330.
- [26] 蹇赛持. 可见光活化过硫酸盐降解有机污染物的效能及动力学研究[D]. 南京:东南大学, 2021;34-35.  
JIAN Xinchu. Efficiency and kinetics of organic pollutants degradation in simulated solar activated persulfate systems [D]. Nanjing: Southeast University, 2021;34-35.
- [27] Xie P, Guo Y, Chen Y, et al. Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314:240-248.
- [28] Zhang K, Zhang S, Ye C, et al. Sunlight-activated periodate oxidation: A novel and versatile strategy for highly efficient water decontamination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451:138642.
- [29] Zhang K, Ye C, Lou Y, et al. Promoting selective water decontamination via boosting activation of periodate by nanostructured Ru-supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442:130058.
- [30] Yang Z, Qian J, Shan C, et al. Toward selective oxidation of



- contaminants in aqueous systems[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(21):14494-14514.
- [31] Lina J, Luo Z, Liu J. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO<sub>2</sub> nanocomposites [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 87:24-31.
- [32] Krishnan S, Shrivastav A. Application of TiO<sub>2</sub> nanoparticles sensitized with natural chlorophyll pigments as catalyst for visible light photocatalytic degradation of methylene blue [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1):104699.
- [33] Nguyen C H, Fu C C, Juang R S. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium - doped TiO<sub>2</sub> photocatalysis for water reuse; Efficiency and degradation pathways [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 202: 413-427.
- [34] 蔡欣萍, 华志萍, 李建凤. 苯衍生物结构与毒性关系研究 [J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2021, 44(6):101-107. CAI Xiping, HUA Zhiping, LI Jianfeng. Study on the relationship between structure and toxicity of benzene derivatives [J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2021, 44(6):101-107.
- [35] 廖立敏. 取代苯酚类化合物生物毒性的模拟预测 [J]. 生态毒理学报, 2021, 2:254-259. LIAO Limin. Simulation and prediction of biological toxicity of substituted phenolic compounds [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 2:254-259.