刘禧文, 王璇, 闫慧敏, 等. 腐殖酸协同铁硫化物活化过一硫酸盐降解双酚 A[J]. 净水技术, 2026, 45(10): 71-76.
Liu X W, Wang X, Yan H M, et al. Humic acid synergized with iron sulfides to activate PMS for degradation of BPA[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(10): 71-76.

腐殖酸协同铁硫化物活化过一硫酸盐降解双酚 A

刘禧文[1,2],王　璇[1],闫慧敏[1],韩正双[1],田家宇[2,*]
(1. 天津市公用事业设计研究所,天津　300100;2. 河北工业大学土木与交通学院,天津　300401)

摘　要 **【目的】** 过一硫酸盐高级氧化技术是处理水中持久性难降解有机污染物的重要技术,但实际水体的复杂基质情况往往会显著干扰反应过程,造成污染物降解效能降低。针对地表水中广泛存在、具有类醌结构的腐殖酸(HA),本文系统研究了其在铁硫化物活化过一硫酸盐(PMS)体系中的潜在协同作用。**【方法】** 以双酚 A(BPA)为目标污染物,探究 HA 对多种铁硫化物(FeS_2、Fe_7S8、Fe_3S_4)活化 PMS 体系降解 BPA 的效能影响;通过识别核心活性物种,明确 HA 的协同机制;同时系统考察 HA 浓度、催化剂投加量、水体常见共存阴离子(Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-)3 类关键因素对 BPA 降解效果的影响规律。**【结果】** HA 对多种铁硫化物活化 PMS 降解 BPA 的体系均具有普适性强化作用,其中 Fe_3S_4 催化活性最优,加入 HA 后 BPA 降解率从 56.9%提升至 76.8%。在 HA 的协同下,铁硫化物活化 PMS 产生活性中间体活化态过氧化物(PMS^*);同时体系中生成硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)和单线态氧($^1O_2$)共同参与 BPA 的降解过程。提高 HA 浓度和催化剂投加量均可有效提升 BPA 的降解效率。水体中常见阴离子(Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-)可进一步促进该体系对 BPA 的降解。**【结论】** 本文证实了 HA 对铁硫化物活化 PMS 体系的协同助催化作用,可有效改善常规氧化体系易受水体基质干扰、降解效能下降的问题,为实际水体中持久性有机污染物的高效去除提供了新的技术思路和理论支撑。

关键词 腐殖酸; 铁硫化物; 协同作用; 过一硫酸盐; 双酚 A
中图分类号: X703　　**文献标志码**: A　　**文章编号**: 1009-0177(2026)10-0071-06
DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.10.008

Humic Acid Synergized with Iron Sulfides to Activate PMS for Degradation of BPA

Liu Xiwen[1,2], Wang Xuan[1], Yan Huimin[1], Han Zhengshuang[1], Tian Jiayu[2,*]
(1. *Tianjin Public Utility Design & Research Institute*, *Tianjin*　300100, *China*;
2. *School of Civil and Transportation Engineering*, *Hebei University of Technology*, *Tianjin*　300401, *China*)

Abstract [**Objective**] Peroxymonosulfate-based advanced oxidation processes (PMS-AOPs) are critical technologies for the removal of persistent and refractory organic pollutants in water. However, complex matrices in actual water bodies can significantly interfere with the reaction process and reduce the pollutant degradation efficiency. Targeting humic acid (HA), a ubiquitous component in surface water with inherent quinone-like structures, this paper systematically investigates the potential synergistic effect in the iron sulfide-activated peroxymonosulfate (PMS) system. [**Methods**] Using bisphenol A (BPA) as the target pollutant, we systematically investigated the effect of HA on BPA degradation performance in PMS activation systems catalyzed by multiple iron sulfides (FeS_2, Fe_7S8, and Fe_3S_4). The synergistic mechanism of HA was elucidated through the identification of dominant reactive species in the reaction system. Meanwhile, the influence patterns of three key factors, namely HA concentration, catalyst dosage, and common coexisting anions in natural water (Cl^-, SO_4^{2-}, and HCO_3^-), on BPA degradation efficiency were systematically evaluated. [**Results**] HA exerted a universal enhancing effect on BPA degradation in all tested iron sulfide-catalyzed PMS activation systems. Among the tested catalysts, Fe_3S_4 exhibited the optimal catalytic activity, with the BPA degradation efficiency increasing from 56.9% to 76.8% after HA addition. With the synergistic mediation of HA, PMS was activated by iron sulfides to generate the reactive

[**收稿日期**] 2025-06-30
[**基金项目**] 国家自然科学基金(52370035);河北省自然科学基金(E2023202064)
[**作者简介**] 刘禧文(1996—　),男,博士研究生,研究方向为高级氧化净水技术,E-mail:lxw199602@126.com。
[**通信作者**] 田家宇(1979—　),男,教授,研究方向为饮用水安全保障技术,E-mail:tjy800112@163.com。

intermediate PMS^*; meanwhile, sulfate radicals ($SO_4^{\cdot-}$) and singlet oxygen ($^1O_2$) were produced in the system, which jointly participated in the BPA degradation process. Increasing both HA concentration and catalyst dosage could effectively improve the BPA degradation efficiency. Common anions in natural water (Cl^-, SO_4^{2-}, and HCO_3^-) could further promote BPA degradation in this system. [**Conclusion**] This paper confirms the synergistic co-catalytic effect of HA on iron sulfide-mediated PMS activation systems, which can effectively alleviate the critical bottleneck of conventional oxidation systems that are vulnerable to water matrix interference and suffer from degraded oxidation performance. This paper provides a novel technical strategy and theoretical support for the efficient removal of persistent organic pollutants in real water matrices.

Keywords humic acid; iron sulfide; synergistic effect; peroxymonosulfate (PMS); bisphenol A (BPA)

过硫酸盐高级氧化技术在近十余年得到了飞速发展,该技术对水中持久性难降解有机污染物具有优异的降解效能[1-2]。然而过硫酸盐高级氧化技术在实际水体处理过程中仍存在诸多局限性,其中最普遍的问题是水体基质复杂导致的污染物降解效能下降[3]。多种天然有机物和无机离子共存于天然水体中,它们之间相互竞争、相互影响,从而导致污染物的降解效能严重下降。其中,Cl^-、HCO_3^- 等无机阴离子会猝灭自由基或产生氧化性较弱的自由基;天然有机物(NOM)也会与目标污染物竞争消耗活性氧物种,导致污染物无法被高效降解[4]。

为了进一步提高过渡金属活化过硫酸盐对有机污染物的降解效能,诸多研究[5]开发出了助催化体系,即在过渡金属活化过硫酸盐的基础上通过物理或化学手段进一步提高污染物降解效能。化学助催化手段是通过向原体系中加入新的材料或药剂,加速污染物的降解。Liu 等[6]引入羟胺用于提高 Cu^{2+}/PMS 体系对污染物的降解效能,羟胺的加入促进了 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 的过程,提高了过一硫酸盐(PMS)的活化率,使污染物罗丹明 B 的降解率随之提升。Gao 等[7]考察了不同配体对 Mn(Ⅱ)/PMS 体系的影响,发现乙二胺四乙酸(EDTA)和氨三乙酸(NTA)螯合的 Mn(Ⅱ)配合物对 PMS 的活化具有明显的增强作用,并提出了新的非自由基机制,即 Mn(Ⅱ)配合物被氧化产生 Mn(Ⅲ),再通过双电子转移被 PMS 进一步氧化为 Mn(Ⅴ)配合物降解有机污染物。除均相体系外,化学助催化方法同样适用于非均相体系。Yang 等[8]以 NTA 作为功能配体,促进 Fe_3O_4 表面 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的循环,不断活化 PMS 生成自由基,从而提高对污染物阿特拉津的降解效率。Nie 等[9]研究了典型有机配体对 $LaMnO_3$ 活化 PMS 降解氧氟沙星(OFX)性能的影响,发现 EDTA 和 NTA 均可不同程度提升 OFX 的降解率,其中 EDTA 能诱导 $LaMnO_3$ 表面生成 Mn(Ⅱ)和氧空位,促进硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)和单线态氧($^1O_2$)产生。

腐殖酸(HA)在自然界广泛存在,是由动植物遗骸经生物分解转化等过程形成的大分子有机物质,属于天然有机物的一种,在大部分地表水中都可以检测到一定的 HA 浓度[10]。HA 大分子以芳香环和脂环为基本结构,环上含有羟基、羧基、醌基等官能团[11]。由于醌基官能团的存在,我们可以将 HA 看作醌类物质的复杂衍生物。Liu 等[12]已经证明了苯醌(BQ)可以有效促进 Fe_3S_4 活化 PMS 降解双酚 A(BPA),在 BQ 氧化还原可逆特性的诱导下,Fe_3S_4-BQ-PMS 之间形成电子传递循环路径,此时 PMS 可被活化为活化态过氧化物(PMS^*)直接攻击 BPA,实现污染物强化降解,Fe_3S_4 的 Fe 位点和 S 位点分别作为电子供体和受体,铁硫化物独特的界面结构是该体系形成的关键。HA 具有类醌结构,在铁硫化物活化 PMS 的体系中可能也存在与 BQ 相似的作用。

1　材料与方法

1.1　试验材料

BPA、过一硫酸氢钾和 HA 均购自上海阿拉丁股份有限公司,七水硫酸亚铁($FeSO_4\cdot7H_2O$)、九水硫化钠($Na_2S\cdot9H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、氯化钠(NaCl)和硫酸钠(Na_2SO_4)均购自天津科密欧化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯。Fe 标准溶液购自国家标准物质中心。超纯水通过 Milli-Q 超纯水仪获得。

FeS_2、Fe_7S_8、Fe_3S_4 采用水热法[13]制备,称取 2.78 g 的 $FeSO_4\cdot7H_2O$ 和 2.40 g 的 $Na_2S\cdot9H_2O$,分别溶解于 30 mL 超纯水,形成溶液 A 和溶液 B。在剧烈搅拌条件下将溶液 B 逐滴加入溶液 A;同步采用 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 和 0.1 mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 值,分别维持 pH 值分别约为 3、5、7。将悬浮液转移至 100 mL 的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中密

封,放于烘箱中升温至 160 ℃,保持 12 h 后自然冷却至室温。通过离心分离得到黑色沉淀,用去离子水和乙醇反复洗涤数次后置于 50 ℃下真空干燥。

1.2 试验方法

试验操作步骤如下:首先量取 100 mL BPA 溶液倒入 150 mL 烧杯中,加入一定浓度的 HA,随后向烧杯中加入一定量的 PMS,并将烧杯放到磁力搅拌器上保持搅拌,加入催化剂启动反应。在预先设定的时刻从烧杯中取约 2 mL 溶液,立即用 0.22 μm 针式过滤器过滤分离催化剂,溶液则转移到离心管中。用移液枪准确吸取 0.5 mL 水样转移到预先加入 0.5 mL 甲醇的液相专用样品瓶中终止反应。水样在 4 ℃下低温保存等待检测。试验在室温下进行。

1.3 分析方法

水中 BPA 浓度采用高效液相色谱仪(HPLC, Agilent,1260 Infinity)进行检测,选用 C18 色谱柱(粒径为 1.7 μm,规格为 2.1 mm×50.0 mm),检测器采用可变波长检测器(VWD,紫外-可见光型),以水和甲醇(体积比为 40∶60)作为流动相,检测波长为 277 nm。

采用激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman, Renishaw,inVia Reflex)对反应体系进行了原位表征,试验在常温和标准光谱条件下进行。激发波长为 532 nm,扫描范围为 50~3 000 cm^{-1}。

活性氧物种采用电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker,EMX PLUS)进行检测,微波频率为 9.84 GHz,微波功率为 6.3 mW,中心场强为 351 mT,扫描宽度为 10 mT。

水中总铁浓度采用火焰原子吸收分光光度计(FAAS,TAS-990,北京普析)进行检测。

2 结果与讨论

2.1 HA 协同下 BPA 的降解效果

为了探究 HA 协同下铁硫化物活化 PMS 降解 BPA 的效能,分别筛选了几种铁硫化物作为催化剂,以验证 HA 的协同作用是否对铁硫化物具有普适性,结果如图 1 所示。通过式(1)计算 BPA 降解率,FeS_2 活化 PMS 体系对 BPA 的降解率仅为 7.2%,在 3 种铁硫化物中催化活性最低,加入 HA 后 BPA 降解率提高至 15.4%;而 Fe_7S_8 活化 PMS 体系中 BPA 的降解率为 32.5%,加入 HA 后提高到 47.2%;Fe_3S_4 活化 PMS 体系对 BPA 的降解效率最高,达到 56.9%,并且在加入 HA 后提高到了 76.8%。可见 HA 的加入可以有效提高多种铁硫化物活化 PMS 体系对 BPA 的降解效率,而提高程度和铁硫化物自身的催化性能有关。因此 HA 在体系中起到助催化的作用,且对铁硫化物活化 PMS 体系具有普适性。

$$降解率=(1-C/C_0)\times 100\% \quad (1)$$

其中:C——当前时刻 BPA 浓度,mg/L;

C_0——0 时刻 BPA 的初始浓度,mg/L。

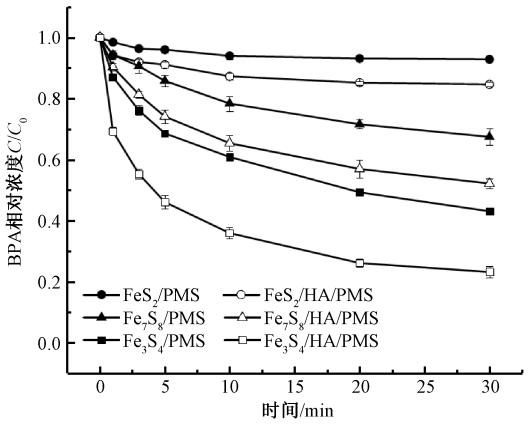


图 1 不同体系中 BPA 的降解

Fig. 1 Degradation of BPA in Different Systems

2.2 活性氧物种鉴定

上述结果证实,HA 可协同铁硫化物活化 PMS 体系,进而强化 BPA 的降解过程。但目前尚无法确定,具有类醌结构的 HA 的反应机制是否与 BQ 保持一致。先前的研究[12]已经发现 BQ 的加入介导了 PMS 向 Fe_3S_4 中 S 物种的电子传递,从而形成电子传递循环,强化 BPA 降解的关键是在 BQ 的协同作用下 PMS 被活化形成特殊的活化态 PMS^* 直接攻击 BPA,因此,采用原位拉曼技术对 HA 协同体系将进行表征,考察体系中是否产生 PMS^*。图 2 展示了 HA/Fe_3S_4/PMS 体系降解 BPA 的原位拉曼光谱图,图中可以清楚地看到代表 HSO_5^-(拉曼位移为 884 cm^{-1} 和 1 060 cm^{-1})和 SO_4^{2-}(拉曼位移为 982 cm^{-1})的振动峰[14]。由图 2 可知,834 cm^{-1} 处存在属于 PMS^* 的显著振动特征峰[15],因此,具有类醌结构的 HA 在体系中与 BQ 的作用机制相似,均是使 PMS 被活化为 PMS^* 直接攻击 BPA,加速其降解。此外,PMS 在 1 060 cm^{-1} 处的峰强度本应高于 SO_4^{2-} 振动峰,然而图中却是 SO_4^{2-} 特征峰强度更高,这表

明体系中有部分 PMS 被活化分解。

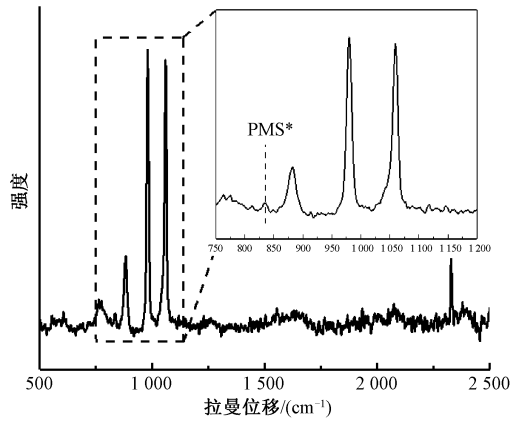


图 2　HA/Fe_3S_4/PMS 体系降解 BPA 的原位拉曼光谱

Fig. 2　In-Situ Raman Spectra of BPA Degradation in HA/Fe_3S_4/PMS System

HA/Fe_3S_4/PMS 体系的 EPR 结果如图 3 所示,图 3 中可以清楚地观察到 $SO_4^{\cdot-}$ 的特征信号,表明体系中有 $SO_4^{\cdot-}$ 的产生。此外,与 BQ 不同,HA/Fe_3S_4/PMS 体系中还发现了属于 $^1O_2$ 的典型三重信号峰,说明在 HA/Fe_3S_4/PMS 体系中有 $^1O_2$ 的存在,这可能是因为 HA 与 BQ 不同,对 $O_2^{\cdot-}$ 没有明显的猝灭作用,因此在该体系中仍然有 $^1O_2$ 产生。也就是说在 HA/Fe_3S_4/PMS 体系中同时产生了 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $^1O_2$,二者共同降解 BPA,这与单独的 Fe_3S_4/PMS 体系相同[13];而且由于 HA 的作用,部分 PMS 被活化为 PMS* 进一步加强 BPA 的降解。

2.3　HA 质量浓度对 BPA 降解的影响

天然地表水体中 HA 质量浓度一般为数毫克每升,据此设置 0~10 mg/L 的 HA 质量浓度梯度,系统研究 HA 质量浓度变化对 BPA 降解效率的影响。如图 4 所示,当加入 1 mg/L 的 HA 后,BPA 的降解率从 56.9%下降到 51.3%,这可能是因为 HA 本身会与目标污染物竞争消耗自由基,在 1 mg/L 的低质量浓度下 HA 无法有效发挥作用使体系中产生足够的 PMS*,此时表现出的竞争氧化作用强于助催化作用,因此 BPA 降解效率在整体上呈现降低的趋势。而当 HA 质量浓度提高到 3 mg/L 时,BPA 的降解效率提高到了 59.8%,此时 HA 助催化作用增强,BPA 的降解效率提高。随着 HA 质量浓度继续提高到 5 mg/L 和 8 mg/L,BPA 的降解效率分别提高到了 66.5%和 72.3%。当 HA 质量浓度达到 10 mg/L 时,BPA 的降解效率更是高达 76.8%。综上,当水体中 HA 质量浓度达到 3 mg/L 时,BPA 的降解效率才表现出升高的趋势,且随着 HA 质量浓度的增加,BPA 的降解效率逐渐升高。水体中 HA 质量浓度低于 3 mg/L 时,BPA 的降解虽然受到抑制,但下降程度并不明显,所以即使地表水体中 HA 质量浓度较低,在 HA 协同作用的补偿下,BPA 的降解效率也不会受到显著影响;而在地表水体 HA 质量浓度较高时,更是可以加快 BPA 的降解。

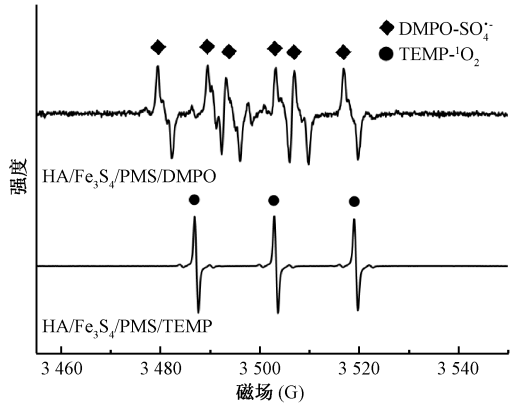


图 3　HA/Fe_3S_4/PMS 体系的 EPR 信号

Fig. 3　EPR Signal of HA/Fe_3S_4/PMS System

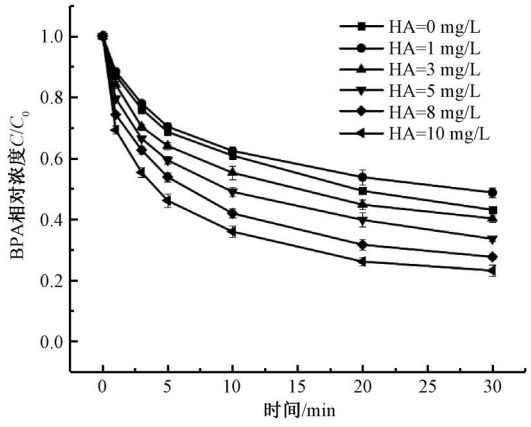


图 4　HA 质量浓度对 BPA 降解的影响

Fig. 4　Effect of HA Mass Concentration on BPA Degradation

2.4　Fe_3S_4 投加量对 BPA 降解的影响

HA 的协同作用以催化剂为主导,HA 仅起到助催化作用,因此有必要进一步考察催化剂投加量对反应过程的影响。如图 5 所示,HA 质量浓度维持在 10 mg/L,当催化剂投加量为 10 mg/L 时,BPA 在 30 min 降解率仅为 41.8%,而当催化剂投加量提高至 20 mg/L 时,BPA 降解率提高至 76.8%,如此显著的差异,可能是由于过低的催化剂投加量无法有

效活化 PMS,而 HA 仅发挥助催化作用,低催化剂剂量无法提供充足的反应位点,在有限的活性位点下 HA 无法有效发挥作用。当催化剂投加量提高到 30 mg/L 时,BPA 降解率提高到 93.6%;而 40 mg/L 的催化剂投加量下,BPA 在 20 min 时就几乎被完全降解。可见在 HA 的协同作用下,仅需较低的催化剂投加量就可以实现对水中 BPA 污染物的高效去除。此外铁硫化物的铁溶出问题会导致二次污染,我们对水中总铁质量浓度进行了检测,发现即使催化剂投加量高达 40 mg/L,水中总铁质量浓度也不超过 0.1 mg/L,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)要求,二次污染风险较低。

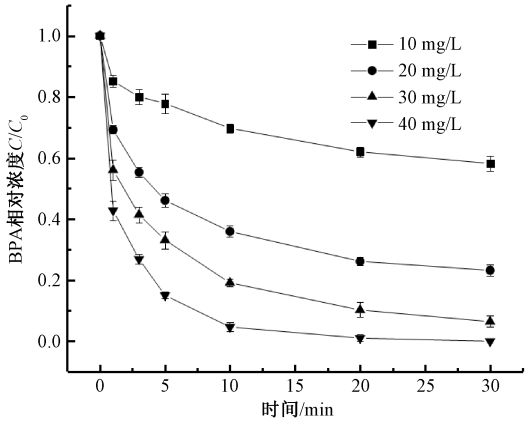


图 5 催化剂投加量对 BPA 降解的影响

Fig. 5 Effect of Catalyst Dosage on BPA Degradation

2.5 共存阴离子对 BPA 降解的影响

天然地表水体中除 HA 外,还含有多种无机阴离子,这类阴离子通常可与有机底物竞争消耗活性自由基,造成自由基猝灭,或将高活性自由基转化为氧化能力较弱的自由基。为此继续探究了水体中常见阴离子(Cl^-、SO_4^{2-} 和 HCO_3^-)对 HA 协同 Fe_3S_4 活化 PMS 降解 BPA 的影响,共存阴离子浓度均为 10 mmol/L,结果如图 6 所示。

由于 Cl^-可能与自由基($SO_4^{\cdot-}$和$^{\cdot}OH$)发生反应,产生活性较低的 $Cl^{\cdot}$,因此普遍认为高级氧化工艺中 Cl^-的存在有降低催化性能的潜在风险。然而,通过实际试验结果发现,在 HA/Fe_3S_4/PMS 体系中加入 Cl^-后,BPA 的降解效率非但没有受到抑制,反而表现出微弱的提高,从 66.5% 提高到了 69.8%。而 SO_4^{2-} 的存在对 BPA 的降解并没有表现出不良影响,降解率甚至还提高了 1.6%。HCO_3^- 是水中常见阴离子之一,由于其缓冲作用,可以控制水体 pH 维持

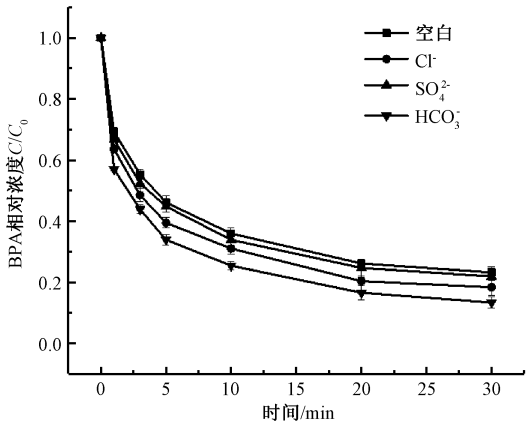


图 6 共存阴离子对 BPA 降解的影响

Fig. 6 Effect of Co-Existing Anions on BPA Degradation

在一定范围内。此外,HCO_3^- 也会与自由基反应形成低活性的 $CO_3^{\cdot-}$。但是在 HA/Fe_3S_4/PMS 体系中 HCO_3^- 的存在进一步促进了 BPA 的降解,其降解率被提高到 74.6%。从上述结果来看,共存阴离子在不同程度上都增强了 BPA 的降解,这可能存在两个原因:一是在 HA 助催化体系中,PMS^* 是 BPA 降解得到强化的主要原因,因此阴离子与自由基之间的反应对 BPA 降解的影响并不严重;二是阴离子的离子强度会影响 HA、BPA 等反应物的溶解度以及催化剂表面特性,而 HA 助催化过程依赖于 Fe_3S_4 的界面反应过程,因此阴离子的存在可能影响 Fe_3S_4 表面 PMS^* 活性物与 BPA 之间的相互作用,例如提供电解质加速电子的转移等[16-18]。总的来说,水中常见阴离子可进一步促进 HA 协同体系对 BPA 的降解。

3 结论

(1)HA 对铁硫化物活化 PMS 降解 BPA 体系表现出显著的协同作用。在 FeS_2、Fe_7S_8、Fe_3S_4 这 3 种铁硫化物活化 PMS 体系中,HA 的引入均不同程度提高了 BPA 的降解效率;其中 Fe_3S_4 展现出最优的催化活性,在 HA 的协同下,BPA 降解率从 56.9%提升至 76.8%,证实了具有类醌结构的 HA 可协同铁硫化物活化 PMS 强化 BPA 降解。

(2)具有类醌结构的 HA 助催化作用机制与 BQ 相似,铁硫化物在其协同作用下将 PMS 活化为高活性中间体 PMS^*,直接氧化攻击 BPA 分子;同时,体系中生成的 $SO_4^{\cdot-}$与$^1O_2$ 也共同参与 BPA 的降解过程。

(3)HA 质量浓度与 Fe_3S_4 投加量对 BPA 的降解效果具有显著调控作用。当 HA 质量浓度低于 3 mg/L 时,其竞争氧化作用强于助催化作用,对

BPA 降解呈现微弱抑制;当 HA 质量浓度≥3 mg/L 时,其助催化作用占据主导,BPA 降解效率随 HA 质量浓度升高逐步提升。在 HA 的协同作用下,低催化剂用量即可实现目标污染物的高效去除;此外,实际水体中常见共存阴离子(Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-)可进一步促进 HA 协同体系对 BPA 的降解。

(4)HA 作为地表水中常见天然有机物,其协同作用使铁硫化物活化 PMS 体系具有良好的实际应用前景,为解决实际水体中持久性难降解有机污染物的治理难题提供了新的思路和理论依据。

参考文献

[1] 王行梁, 李晓良, 王子, 等. 硫酸根自由基高级氧化技术的发展及应用[J]. 现代化工, 2020, 40(增刊 1): 49-53.
Wang X L, Li X L, Wang Z, et al. Development and application of advanced oxidation technology based on sulfate radical[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(S1): 49-53.

[2] 束丽莎, 杨璠, 武海霞. 过硫酸盐高级氧化技术研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(增刊 1): 25-28, 32.
Shu L S, Yang F, Wu H X. Research progress of persulfate advanced oxidation technology[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(S1): 25-28, 32.

[3] 刘丹丹, 周雪飞. 水中基质对硫酸自由基降解新兴污染物的影响[J]. 绿色科技, 2017, 19(24): 35-38.
Liu D D, Zhou X F. Effect of matrix in water on degradation of emerging pollutants by sulfuric acid free radicals[J]. Journal of Green Science and Technology, 2017, 19(24): 35-38.

[4] 王华哲. 非金属改性生物炭/过硫酸盐体系的非自由基氧化机制研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2021.
Wang H Z. Mechanistic insights into the nonradical oxidation in non-metal modified biochar/persulfate systems[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.

[5] 何传书, 孙鹭, 董玉丹,等. 高级氧化技术中活性氧物种的调控策略与机制[J]. 科学通报, 2025, 70(14): 2056-2069.
He C S, Sun S, Dong Y D, et al. Strategies and mechanisms for the regulation of reactive oxygen species in advanced oxidation process[J]. Chinese Science Bulletin, 2025, 70(14): 2056-2069.

[6] Liu G F, Guan W T, Chen D L, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate via Cu^{2+}/Cu^{+} cycle enhanced by hydroxylamine for the degradation of Rhodamine B [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(12): 33133-33141.

[7] Gao Y, Zhou Y, Pang S Y, et al. Enhanced peroxymonosulfate activation via complexed Mn(II): A novel non-radical oxidation mechanism involving manganese intermediates [J]. Water Research, 2021, 193: 116856. DOI: 10.1016/j. watres. 2021. 116856.

[8] Yang Y C, Zhu Y M, Chen J B, et al. The role of ligand in the activation of peroxymonosulfate by Fe_3O_4 for the degradation of organic pollutants [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338: 126543. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2024. 126543.

[9] Nie Y L, Zhou H, Tian S, et al. Anionic ligands driven efficient ofloxacin degradation over $LaMnO_3$ suspended particles in water due to the enhanced peroxymonosulfate activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 130998. DOI: 10. 1016/j. cej. 2021. 130998.

[10] 吴小琴. 三种新烟碱类杀虫剂与腐植酸的相互作用研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2021.
Wu X Q. Interactions of three neonicotinoid insecticides with humic acid [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2021.

[11] 冯友德, 高志刚, 单世君,等. 直接抽提腐殖酸与氧化褐煤抽提腐殖酸性质对比[J]. 当代化工研究, 2023(11): 27-29.
Feng Y D, Gao Z G, Shan S J, et al. Comparison of the Properties of Humic Acid Extracted Directly and Oxidized Lignite [J]. Modern Chemical Research, 2023(11): 27-29.

[12] Liu X W, Shao P H, Gao S S, et al. Benzoquinone-assisted heterogeneous activation of PMS on Fe_3S_4 via formation of active complexes to mediate electron transfer towards enhanced bisphenol A degradation [J]. Water Research, 2022, 226: 119218. DOI: 10. 1016/j. watres. 2022. 119218.

[13] Liu X W, Li H R, Gao S S, et al. Peroxymonosulfate activation by different iron sulfides for bisphenol-A degradation: Performance and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120751. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2022. 120751.

[14] Bai Z, Wang S, Tian J, et al. Aluminum-based layered metal oxides activating peroxymonosulfate for bisphenol A degradation via surface-bound sulfate radicals and singlet oxygen[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127515. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2021. 127515.

[15] Ren W, Nie G, Zhou P, et al. The Intrinsic nature of persulfate activation and N-doping in carbocatalysis [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(10): 6438-6447.

[16] Cao W R, Hu C, Zhang P, et al. Salinity-mediated water self-purification via bond network distorting of H_2O molecules on DRC-surface [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2023, 120(45): e2311920120. DOI: 10. 1073/pnas. 2311920120.

[17] Xu Z M, Wang J, Qiu J K, et al. Unexpectedly enhanced organics removal in persulfate oxidation with high concentration of sulfate: The origin and the selectivity[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(38): 14442-14451.

[18] Klučáková M. Mean activity coefficients of humic acids as physicochemical characteristics of their behavior in water environment[J]. ACS Omega, 2020, 5(49): 31518-31524.