

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022090204

袁杨春, 董红钰, 关小红. 基于亚硫酸盐的高级氧化技术及其反应机制研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(3): 765-782.

YUAN Yangchun, DONG Hongyu, GUAN Xiaohong. Recent advances of sulfite-based advanced oxidation processes and their reaction mechanisms[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (3): 765-782.

基于亚硫酸盐的高级氧化技术及其反应机制研究进展*

袁杨春¹ 董红钰² 关小红^{1**}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海, 200092; 2. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海, 200241)

摘要 近年来, 基于亚硫酸盐的高级氧化技术(S(IV)-AOPs)受到广泛关注, 但活化S(IV)过程中涉及各种含硫自由基和非自由基物种的转化, 使得S(IV)-AOPs的反应机制较为复杂, 同一种S(IV)-AOP的反应机制常常存在争议. 然而, 鲜有研究对现有的S(IV)-AOPs及其反应机制进行较为详细的分类与总结. 基于此, 总结了S(IV)的理化性质以及S(IV)-AOPs中含硫自由基的转化机制, 综述了各类活化S(IV)的方法, 系统阐述了S(IV)-AOPs的反应机制、活性氧化剂的产生及贡献, 解析了影响S(IV)-AOPs氧化水中污染物效能的因素. 针对目前S(IV)-AOPs的研究现状和需求进行展望, 以期为S(IV)-AOPs在水污染控制领域的应用提供参考.

关键词 高级氧化技术, 亚硫酸盐, 反应机制, 影响因素, 水污染控制.

Recent advances of sulfite-based advanced oxidation processes and their reaction mechanisms

YUAN Yangchun¹ DONG Hongyu² GUAN Xiaohong^{1**}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China; 2. School of Ecological and Environmental Sciences, East China Normal University, Shanghai, 200241, China)

Abstract Sulfite-based advanced oxidation processes (S(IV)-AOPs) have received increasing attention in recent years. The S(IV) activation process involves the transformation of various sulfur-containing radicals and non-radical species, which usually makes the mechanism of a S(IV)-AOP complicated and controversial. However, the existing S(IV)-AOPs and their reaction mechanisms were rarely classified and summarized in detail. Therefore, this study concluded the physicochemical properties of S(IV) and the transformation mechanism of sulfur-containing radicals, reviewed various methods for activating S(IV), systematically illustrated reaction mechanisms in S(IV)-AOPs as well as the generation and contribution of active oxidants, and analyzed factors influencing the efficacy of contaminants degradation by S(IV)-AOPs. Finally, the future advances were proposed based on the current research status and needs about S(IV)-AOPs to lay the foundation for S(IV)-AOPs application in the control of water pollution.

Keywords advanced oxidation processes, sulfite, reaction mechanisms, factors, the control of water pollution.

2022年9月2日收稿(Received: September 2, 2022).

* 国家自然科学基金(22025601)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22025601).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: guanxh@tongji.edu.cn

新污染物是指新近被发现或关注,对生态安全或人类健康存在风险,尚未被纳入管理或现有管理措施不足以有效控制其风险的污染物.2022年5月24日,国务院办公厅发布的《新污染物治理行动方案》指出,目前国内外广泛关注的污染物主要包括国际公约管控的持久性有机污染物、内分泌干扰物和抗生素等.近年来,新污染物在世界各地的水环境中被频繁检出,虽然它们在水中浓度非常低(通常在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ — $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别),但它们通常具有环境持久性和生物累积性等特征,严重威胁生态环境安全和人类健康^[1-7].高级氧化技术(AOPs)是去除水中新污染物的重要方法之一^[8-12],常见的AOPs包括以羟基自由基($\text{HO}\cdot$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)为核心的氧化技术. $\text{HO}\cdot$ ($E^0 = 1.8\text{—}2.7\text{ V}$, NHE)和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E^0 = 2.5\text{—}3.1\text{ V}$, NHE)均具有很强的氧化能力^[13].然而,相较于 $\text{HO}\cdot$ ($t_{1/2} = 1\ \mu\text{s}$), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($t_{1/2} = 30\text{—}40\ \mu\text{s}$)具有更长的半衰期^[14]且氧化污染物的选择性更强^[15].因此,近年来,基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的AOPs在水污染控制领域受到越来越多的关注^[16-21].

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主要通过活化过一硫酸盐(PMS)或过二硫酸盐(PDS)产生,常见的活化方法包括能量活化^[22-27]和过渡金属活化^[28-30]等.然而,PMS和PDS成本较高且具有一定的毒性,限制了其在水处理领域的应用^[31].相较于PMS和PDS,亚硫酸盐(S(IV))价格低廉且毒性更低^[32-33].因此,活化S(IV)(S(IV)-AOPs)作为替代活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的方法受到研究者的广泛关注.目前,多种方法和化学物质已被用于活化S(IV)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,包括紫外辐射^[31]、Fe(II)和Cu(II)等低价态过渡金属^[34-36]、高锰酸钾和高铁酸钾等氧化剂^[37-42]以及零价铁等非均相材料^[43-45].这些S(IV)-AOPs中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生机制主要包括:S(IV)通过单电子转移反应生成亚硫酸根自由基($\text{SO}_3^{\cdot-}$),生成的 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 在有氧条件下会通过一系列反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.显然,S(IV)-AOPs比PDS/PMS-AOPs所涉及的自由基转化反应更为复杂,使得同一种S(IV)-AOP的反应机制常常存在争议.

然而,目前研究者们主要围绕开发新的S(IV)-AOPs开展研究,鲜有研究对现有的S(IV)-AOPs及其反应机制进行较为详细的分类与总结.因此,本文系统总结了S(IV)的理化性质及S(IV)-AOPs中含硫自由基的转化机制;梳理了各类S(IV)-AOPs的反应机制;阐述了pH、S(IV)投量、溶解氧(DO)和背景基质等因素对S(IV)-AOPs氧化水中污染物效能的影响;以为S(IV)-AOPs在水污染控制领域的应用提供参考.

1 S(IV)的理化性质以及S(IV)-AOPs中含硫自由基的转化机制(Physicochemical properties of S(IV) and the transformation mechanism of sulfur-containing radicals in S(IV)-AOPs)

S(IV)是一种强还原剂,广泛应用于食品、饮料及医药行业^[33].S(IV)常作为各种食物和果汁饮料产品的添加剂,与其他食品添加剂(如,姜黄素、苯甲酸盐和富马酸等)相比,S(IV)同时具有漂白、防腐、抗菌、脱色和抗氧化功能,即集多种功能于一身,且价格低廉、易于保存.在葡萄酒和啤酒中加入适量的S(IV),可使葡萄酒色泽稳定,消除啤酒中的异味,使其风味纯正^[33].

S(IV)是一种含氧酸盐,其母体酸-亚硫酸(H_2SO_3)有两个 pK_a ,即 $\text{pK}_{a1} = 1.76$, $\text{pK}_{a2} = 7.20$.不同pH条件下,亚硫酸在水中的形态分布如图1所示,可见S(IV)在pH 1.76-7.2范围内主要是以亚硫酸氢根(HSO_3^-)的形式存在,当 $\text{pH} > 7.2$ 时则主要以亚硫酸根(SO_3^{2-})的形式存在.当 $\text{pH} < 4.0$ 时,随着pH的降低, HSO_3^- 逐渐转化为 H_2SO_3 并有二氧化硫(SO_2)气体从溶液中逸出^[46].

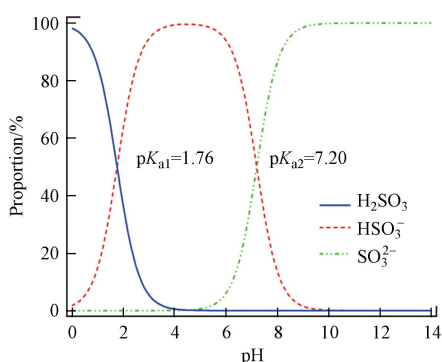


图1 亚硫酸在水中的形态分布图

Fig.1 Species distribution of sulfurous acid in water

常见的亚硫酸盐包括亚硫酸钠(Na_2SO_3)和亚硫酸钙(CaSO_3)。 Na_2SO_3 易溶于水且溶液呈碱性, 其溶解度随温度升高而增大(0 °C 时, $125.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 18 °C 时, $678.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); CaSO_3 微溶于水(25 °C 时 $K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_3^{2-}] = (3.1 \pm 1.5) \times 10^{-7}$)且溶解度随 pH 降低而升高^[47]。下文如无特别说明, 则研究中所使用的 S(IV) 为 Na_2SO_3 。

在 S(IV)-AOPs 中, 含硫自由基的转化机制如图 2 所示, 其中所涉及到的反应方程及相应的反应速率常数如表 1 所示。S(IV) 首先通过单电子转移反应生成 $\text{SO}_3^{\cdot-}$, $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 会以接近扩散的速率与氧气(O_2) 发生反应生成过一硫酸根自由基($\text{SO}_5^{\cdot-}$)。所生成的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 会与 S(IV) 通过两种途径发生反应, 一种是生成过一硫酸(氢)根(SO_5^{2-} 、 HSO_5^-)和 $\text{SO}_3^{\cdot-}$, 另一种是生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和硫酸根(SO_4^{2-})。生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可与水或氢氧根(OH^-) 发生反应生成 HO^{\cdot} 。此外, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也可与 S(IV) 发生反应生成 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 。

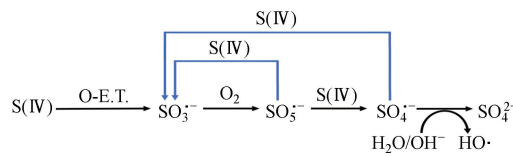


图 2 S(IV) 链式反应机理示意图

Fig.2 The Schematic for the mechanism of S(IV) chain reactions

表 1 S(IV) 链式反应方程及相应的反应速率常数

Table 1 Equation and corresponding rate constant of S(IV) chain reactions

序号 Sequence number	反应方程 Equations	速率常数 $k / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ Rate constants	参考文献 References
1	$\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^{\cdot-}$	2.5×10^9	[48]
2	$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^{\cdot-}$	$8.6 \times 10^3 - 3.0 \times 10^5$	[49]
3	$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_5^{2-} + \text{SO}_3^{\cdot-}$	$2.5 \times 10^4 - 3.8 \times 10^6$	[49]
4	$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{\cdot-}$	$3.6 \times 10^2 - 3.0 \times 10^5$	[49]
5	$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-}$	$7.5 \times 10^4 - 1.0 \times 10^7$	[49]
6	$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{SO}_5^{\cdot-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	$5.2 \times 10^6 - 6.0 \times 10^8$	[49]
7	$\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow 2\text{HSO}_4^-$	1.0×10^5	[50]
8	$\text{SO}_5^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	—	—
9	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_3^{\cdot-}$	$> 2.0 \times 10^9$	[13]
10	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{\cdot-}$	$> 2.0 \times 10^9$	[13]
11	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^{\cdot} + \text{H}^+$	< 60.0	[13]
12	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^{\cdot}$	$4.6 \times 10^7 - 8.3 \times 10^7$	[13]

- 未有研究报道(The data has not been reported)

2 S(IV)-AOPs 的研究现状(Current research status of S(IV)-AOPs)

目前, 已开发出了多种活化 S(IV) 的方法, 本文根据 S(IV) 活化方法将 S(IV)-AOPs 分为以下五类: 低价态过渡金属活化 S(IV) 技术^[36, 51-67]、过渡金属材料活化 S(IV) 技术^[43-45, 68-85]、氧化剂活化 S(IV) 技术^[37-40, 42, 86-102]、外加能量活化 S(IV) 技术^[103-118] 以及多种方式联合活化 S(IV) 技术^[17, 31, 83, 85, 108-119]。

2.1 低价态过渡金属活化 S(IV) 技术

可活化 S(IV) 的低价态过渡金属包括 Mn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Cu(II) 和 Co(II) 等。这些低价态过渡金属首先与 S(IV) 发生单电子转移反应生成 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ^[36, 51-64], 属于均相反应, 所涉及到的反应机制可分为两种, 如图 3 所示。低价态过渡金属离子(M^{n+}) 与 S(IV) 首先会通过球内络合作用生成 M^{n+} -S(IV) 中间体。 M^{n+} -S(IV) 中间体在有氧条件下可与 O_2 发生反应生成 $\text{M}^{(n+1)+}$ -S(IV) 中间体, 所生成的 $\text{M}^{(n+1)+}$ -S(IV) 中间体发生内部电子转移反应生成 M^{n+} -S(V) 中间体并快速分解生成 M^{n+} 和 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 。此外, M^{n+} -S(IV) 中间体也可直接发生内部电子转移反应生成 $\text{M}^{(n-1)+}$ -S(V) 中间体并快速分解生成 $\text{M}^{(n-1)+}$ 和 $\text{SO}_3^{\cdot-}$, 生成的 $\text{M}^{(n-1)+}$ 可被体系中的氧化性物种(如 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和 O_2 氧化为 M^{n+} 。

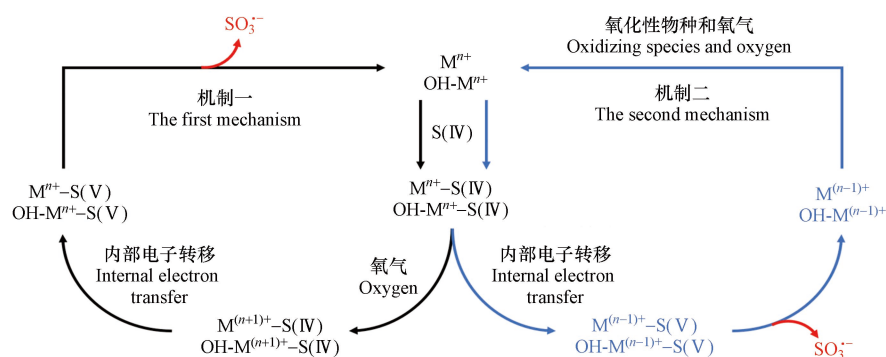


Fig.3 Mechanisms of SO₃^{•-} generation from the S(IV) activation by low-valent transition metal

在有氧条件下,生成的 SO₃^{•-}可通过链式反应进一步转化为 SO₅^{•-}、SO₄^{•-}和 HO[•],因此在低价态过渡金属活化 S(IV) 技术中,SO₅^{•-}、SO₄^{•-}和 HO[•]通常被认为是氧化水中污染物的活性氧化剂^[54, 57, 60, 64, 66]。但是,非自由基活性氧化剂也可能在低价态过渡金属活化 S(IV) 技术中产生并对水中污染物的降解做出贡献。例如,Zhang 等^[65]发现,Mn(III)是 Fe(II)/Mn(II)/S(IV) 体系氧化阿特拉津的主要活性氧化剂。然而,研究者们并未进一步详细阐述非自由基活性氧化剂在低价态过渡金属活化 S(IV) 技术中的生成情况、转化机制及其对水中污染物降解的贡献。

低价态过渡金属活化 S(IV) 技术氧化水中污染物效能的总结如表 2 所示。其中,Fe(II)/S(IV)、Fe(III)/S(IV) 和 Mn(II)/S(IV) 体系在酸性条件下可高效降解水中污染物,但在中性或碱性条件下,对水中污染物的降解效率较低或几乎无降解作用^[54, 56, 59 - 60, 65]。例如,在初始 pH(pH_{ini})分别为 5.0 和 7.0 条件下,反应时间为 20 min 时,Fe(II)/S(IV) 体系对卡马西平的去除率分别为 87% 以上和 20% 左右^[60]。而 Cu(II)/S(IV) 和 Co(II)/S(IV) 体系在碱性条件下可高效降解水中污染物,但在酸性或中性条件下,对水中污染物的降解效率较低或几乎无降解作用^[53, 57, 58, 66]。例如,在 pH_{ini} 6.0 和 8.0 条件下,反应时间为 20 min 时,Co(II)/S(IV) 体系对碘海醇的去除率分别小于 20% 和高达 100%^[53]。通常情况下,Fe(II)/S(IV) 和 Fe(III)/S(IV) 体系氧化水中污染物的最佳 pH 适用范围为 3.0-6.0^[54, 56, 59 - 60, 64],Mn(II)/S(IV) 体系氧化水中污染物的最佳 pH 适用范围不高于 4.0^[54, 56, 67],而 Co(II)/S(IV) 和 Cu(II)/S(IV) 体系氧化水中污染物的最佳 pH 适用范围分别为 8.0-10.0^[53, 57, 66] 和 8.0-11.0^[57-58]。

表 2 不同 S(IV)-AOPs 去除水中污染物的效能总结

Table 2 The summary of contaminants degradation efficacy by various S(IV)-AOPs

S(IV)-AOPs 类型 Types of S(IV)-AOPs	活化剂 Activator	目标污染物 Target contaminants	最佳反应条件及污染物降解效能 Optimum reaction conditions and contaminants degradation efficacy	活性氧化剂 Active oxidizing specie	影响因素 Influencing factors
低价态过渡金属活化 S(IV) 技术	Fe(II)	卡马西平 ^[60] (CBZ)	pH _{ini} = 5.0, [Fe(II)] ₀ = 0.1 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.5 mmol·L ⁻¹ , [CBZ] ₀ = 5 μmol·L ⁻¹ ; 反应 20 min, CBZ 的去除率达到 87.3%。	SO ₄ ^{•-} 、SO ₅ ^{•-} 和 HO [•]	pH _{ini} 、Fe(II) 投量和 S(IV) 投量。
		橙 II ^[59] (Orange II)	pH _{ini} = 4.0, [Fe(II)] ₀ = 0.1 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 1.0 mmol·L ⁻¹ , [橙 II] ₀ = 10 mg·L ⁻¹ ; 反应 60 min, 橙 II 的去除率达到约 80%。	SO ₄ ^{•-} 、SO ₅ ^{•-} 和 HO [•]	pH _{ini} 、Fe(II) 投量、S(IV) 投量和卤素离子。
	Fe(III)	卡马西平 ^[54] (CBZ)	pH _{ini} = 3.0, [Fe(III)] ₀ = 0.1 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.5 mmol·L ⁻¹ , [CBZ] ₀ = 5 μmol·L ⁻¹ ; 反应 20 min, CBZ 的去除率达到 78.3%。	SO ₄ ^{•-} 、SO ₅ ^{•-} 和 HO [•]	pH _{ini} 、Fe(III) 投量、S(IV) 投量和腐殖酸。
		苯胺 ^[56] (Aniline)	pH _{ini} = 4.0, [Fe(III)] ₀ = 0.1 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 1.0 mmol·L ⁻¹ , [苯胺] ₀ = 10 μmol·L ⁻¹ ; 反应 60 min, 苯胺的去除率达到 70%。	SO ₄ ^{•-} 、SO ₅ ^{•-} 和 HO [•]	pH _{ini} 、Fe(III) 投量和 S(IV) 投量。
		橙 II ^[59] (Orange II)	pH _{ini} = 4.0, [Fe(III)] ₀ = 0.1 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 1.0 mmol·L ⁻¹ , [橙 II] ₀ = 10 mg·L ⁻¹ ; 反应 60 min, 橙 II 的去除率达到约 80%。	SO ₄ ^{•-} 、SO ₅ ^{•-} 和 HO [•]	pH _{ini} 、Fe(III) 投量、S(IV) 投量和卤素离子。
		四溴双酚 A ^[64] (TBBPA)	pH _{ini} = 4.0, [Fe(III)] ₀ = 0.04 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 2.0 mmol·L ⁻¹ , [TBBPA] ₀ = 10 μmol·L ⁻¹ ; 反应 30 min, TBBPA 的去除率达到 73%。	SO ₄ ^{•-} 和 HO [•]	pH _{ini} 、Fe(III) 投量、S(IV) 投量、HCO ₃ ⁻ 和腐殖酸。

续表 2

S(IV)-AOPs类型 Types of S(IV)-AOPs	活化剂 Activator	目标污染物 Target contaminants	最佳反应条件及污染物降解效能 Optimum reaction conditions and contaminants degradation efficacy	活性氧化剂 Active oxidizing specie	影响因素 Influencing factors
低价态过渡金属 活化S(IV)技术	Cu(II)	草甘膦 ^[58] (Glyphosate)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 11.0$, $[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 0.025 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{草甘膦}]_0 = 6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, 草甘膦的去除率达到93%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、Cu(II)投量和S(IV)投量.
		碘海醇 ^[53] (Iohexol)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 8.0$, $[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{碘海醇}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应40 min, 碘海醇的去除率达到100%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、Cu(II)投量、S(IV)投量、 HCO_3^- 和 Cl^- .
		对乙酰氨基酚 ^[57] (PARA)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 10.0$, $[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PARA}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应60 min, PARA的去除率达到93%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、Cu(II)投量和S(IV)投量.
Mn(II)/ Fe(II)	阿特拉津 ^[65] (ATZ)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 6.0$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Mn}^{2+}]_0 = 25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{ATZ}]_0 = 5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应60 s, ATZ的去除率达到100%.	Mn(III)	pH_{ini} 、 Fe^{2+} 投量、 Mn^{2+} 投量、腐殖酸、 HCO_3^- 和磷酸根	
		碘海醇 ^[53] (Iohexol)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 8.0$, $[\text{Co}(\text{II})]_0 = 0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{碘海醇}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应20 min, 碘海醇的去除率达到100%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、Co(II)投量、S(IV)投量、 HCO_3^- 和 Cl^- .
		对乙酰氨基酚 ^[66] (PARA)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 9.0$, $[\text{Co}(\text{II})]_0 = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PARA}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, PARA的去除率达到83%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$	pH_{ini} 、Co(II)投量和S(IV)投量.
CoNSi	酸性橙 ^[73] (AO7)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 7.0$, $[\text{CoNSi}]_0 = 0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{AO7}]_0 = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应20 min, $[\text{Co}^{2+}] = 0.17 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, AO7的去除率达到79.4%.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、温度、S(IV)投量、催化剂投量、 Cl^- 、 HCO_3^- 和腐殖酸.	
CuCo ₂ S ₄	四环素 ^[80] (TTC)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 10.0$, $[\text{CuCo}_2\text{S}_4]_0 = 0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{TTC}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应1 min, TTC的去除率达到100%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} .	
CuNSi	三价砷 ^[77] (As(III))	$\text{pH}_{\text{ini}} = 8.0$, $[\text{CuNSi}]_0 = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{As}(\text{III})]_0 = 5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应60 min, $[\text{Co}^{2+}] < 1.3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, As(III)的去除率达到90%.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、温度、S(IV)投量和 HCO_3^- .	
Co-SBA-15	对乙酰氨基酚 ^[78] (APAP)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 7.0$, $[\text{Co-SBA-15}]_0 = 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{APAP}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$; 反应30 min, APAP的去除率达到93%以上.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	Co-SBA-15和S(IV)的投量比、 pH_{ini} 和温度.	
Co-MOF	甲基橙 ^[72] (MO)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 8.9$, $[\text{Co-MOF}]_0 = 0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{MO}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应35 min, $[\text{Co}^{2+}] = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MO的去除率达到74%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	-	
过渡金属材料活 化S(IV)技术	Co-TiO ₂	甲硝唑 ^[85] (MNZ)	$\text{pH} = 7.0$, $[\text{Co-TiO}_2]_0 = 0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{MNZ}]_0 = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应18 min, MNZ的去除率达到100%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$	磷酸盐、Co-TiO ₂ 投量、 pH_{ini} 、S(IV)投量、 Cl^- 、 Br^- 和 NO_2^- .
	Fe ⁰ -C	活性艳红X-3B ^[45] (X-3B)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 7.0$, $[\text{Fe-C}]_0 = 0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{X-3B}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, X-3B的去除率达到90%以上.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、Fe-C投量和S(IV)投量.
	CoS	碘海醇 ^[81] (Iohexol)	$\text{pH} = 8.0$, $[\text{CoS}]_0 = 0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{碘海醇}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, 碘海醇的去除率达到90%以上.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH 、CoS投量、S(IV)投量、磷酸盐、腐殖酸、 Cl^- 和 HCO_3^- .
	FeS	普萘洛尔 ^[75] (PRO)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 6.0$, $[\text{FeS}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PRO}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应20 min, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.375 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PRO的去除率达到95%以上.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、FeS投量、S(IV)投量、 Cl^- 和 HCO_3^- .
	Fe ⁰	活性艳红 X-3B ^[44] (X-3B)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 6.0$, $[\text{Fe}^0]_0 = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{X-3B}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应90 min, X-3B的去除率达到78%.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、Fe ⁰ 投量、S(IV)投量、I和 HCO_3^- .
	Fe ⁰ -Cu ⁰	磺胺甲噁唑 ^[43] (SMT)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 6.0$, $[\text{Fe-Cu}]_0 = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cu含量为40%, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SMT}]_0 = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应10 min, SMT的去除率达到87%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	Cu含量、Fe-Cu投量、 pH_{ini} 和S(IV)投量.
	CuO	碘海醇 ^[76] (Iohexol)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 8.0$, $[\text{CuO}]_0 = 0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{碘海醇}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应10 min, 碘海醇的去除率达到95%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$	pH_{ini} 、CuO投量、S(IV)投量、 Cl^- 、腐殖酸和 HCO_3^- .

续表 2

S(IV)-AOPs类型 Types of S(IV)-AOPs	活化剂 Activator	目标污染物 Target contaminants	最佳反应条件及污染物降解效能 Optimum reaction conditions and contaminants degradation efficacy	活性氧化剂 Active oxidizing specie	影响因素 Influencing factors	
Mn(VII)		布洛芬 ^[38] (IBU)	pH = 5.0, [Mn(VII)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [IBU] ₀ = 0.5 μmol·L ⁻¹ ; [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.5 mmol·L ⁻¹ , 反应10 s, IBU的去除率达到100%; [CaSO ₃] ₀ = 0.5 mmol·L ⁻¹ , 反应80 s, IBU的去除率达到100%.	Mn(V), Mn(VI)、SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH、S(IV)种类和S(IV)投加速率.	
		对氨基苯肿酸 ^[39] (ASA)	pH = 5.0, [Mn(VII)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.25 mmol·L ⁻¹ , [ASA] ₀ = 5 μmol·L ⁻¹ ; 反应15 s, ASA的去除率达到71%.	Mn(V), Mn(VI)、SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH、S(IV)和Mn(VII)的摩尔比、EDTA、腐殖酸、卤素离子和共存阳离子.	
		苯酚、环丙沙星和甲基蓝 ^[40]	pH _{ini} = 5.0, [Mn(VII)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.25 mmol·L ⁻¹ , [污染物] ₀ = 5 μmol·L ⁻¹ ; 反应0.15 s, 污染物的去除率达到100%.	Mn(III)	pH _{ini} 和焦磷酸盐.	
		安赛蜜和卡马西平 ^[96]	pH _{ini} = 5.0, [Mn(VII)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.25 mmol·L ⁻¹ , [污染物] ₀ = 5 μmol·L ⁻¹ ; 反应15 s, 污染物的去除率达到80%以上.	Mn(III)	pH _{ini} 、腐殖酸、NO ₂ ⁻ 、Cl ⁻ 、Ca ²⁺ 和Mn ²⁺ .	
	氧化剂活化 S(IV)技术	Fe(VI)	苯并三唑和咖啡因 ^[100]	pH _{ini} = 3.0, [Mn(VII)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.25 mmol·L ⁻¹ , [污染物] ₀ = 5 μmol·L ⁻¹ ; 反应10 s, 污染物的去除率达到100%.	Mn(III)、Mn(V)、Mn(VI)、SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH _{ini} 、污染物种类及S(IV)和Mn(VII)的摩尔比.
			磺胺甲恶唑、苯并三唑、苯酚、环丙沙星、甲基蓝、罗丹明B和甲基橙 ^[101]	pH = 9.0, [Fe(VI)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.25 mmol·L ⁻¹ , [污染物] ₀ = 5 μmol·L ⁻¹ ; 反应30 s, 磺胺甲恶唑的去除率达到68%, 苯并三唑的去除率达到85%, 其他污染物去除率达到95%以上.	SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH和污染物种类.
			N,N-二乙基-3-甲酰胺 ^[37] (DEET)	pH = 8.0, [Fe(VI)] ₀ = 0.1 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.4 mmol·L ⁻¹ , [DEET] ₀ = 4 μmol·L ⁻¹ ; 反应10 s, DEET的去除率达到100%.	SO ₄ ²⁻	pH、S(IV)投量、Fe(VI)投量、腐殖酸、Cl ⁻ 和CO ₃ ²⁻ .
			阿特拉津 ^[87] (ATZ)	pH = 8.0, [Fe(VI)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.2 mmol·L ⁻¹ , [ATZ] ₀ = 5 μmol·L ⁻¹ ; 反应10 s, ATZ的去除率达到74.4%.	SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH、S(IV)和Fe(VI)的摩尔比、腐殖酸、Cl ⁻ 和CO ₃ ²⁻ .
			磺胺甲恶唑、恩诺沙星、卡马西平、双氯酚酸钠、阿特拉津和布洛芬 ^[95]	pH = 8.0, [Fe(VI)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [CaSO ₃] ₀ = 0.15 mmol·L ⁻¹ , [前四种污染物] ₀ = 5 μmol·L ⁻¹ , [后两种污染物] ₀ = 2.5 μmol·L ⁻¹ ; 反应2 min, 阿特拉津和布洛芬的去除率达到70%, 其余污染物去除率达到100%.	Fe(V)和Fe(IV)	磷酸盐和污染物种类.
			碘化造影剂 ^[94] (IPM、DTZ)	pH = 8.0, [Fe(VI)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.2 mmol·L ⁻¹ , [污染物] ₀ = 0.5 μmol·L ⁻¹ ; 反应10 s, 污染物的去除率达到87.7%.	SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH、S(IV)投量、Fe(VI)投量、腐殖酸、Cl ⁻ 和CO ₃ ²⁻ .
ClO ₂		阿特拉津、双酚A、磺胺甲恶唑和卡马西平 ^[93]	pH = 7.0, [ClO ₂] ₀ = 0.1 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.2 mmol·L ⁻¹ , [污染物] ₀ = 1 μmol·L ⁻¹ ; 反应3 min, 污染物的去除率达到84%以上.	ClO [·] 、SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH、温度、ClO ₂ 投量、S(IV)投量、Cl ⁻ 、Br ⁻ 、CO ₃ ²⁻ 和腐殖酸.	
		卡马西平 ^[97] (CBZ)	pH = 9.0, [ClO ₂] ₀ = 0.03 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.03 mmol·L ⁻¹ , [CBZ] ₀ = 2 μmol·L ⁻¹ ; 反应10 s, CBZ的去除率达到80%.	ClO [·] 、SO ₄ ²⁻ 和Cl ₂ O ₃	pH、S(IV)投量、Cl ⁻ 、CO ₃ ²⁻ 和天然有机物.	
PDS		甲基橙 ^[98] (MO)	pH _{ini} = 3.0, [PDS] ₀ = 20.0 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 20.0 mmol·L ⁻¹ , [MO] ₀ = 10 mg·L ⁻¹ ; 反应50 min, 污染物的去除率达到85%以上.	SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH _{ini} 、S(IV)投量、PDS投量和温度.	
Cr(VI)		三价砷 ^[92] (As(III))	pH _{ini} = 3.5, [Cr(VI)] ₀ = 0.05 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.4 mmol·L ⁻¹ , [As(III)] ₀ = 50 μmol·L ⁻¹ ; 反应60 min, Cr(VI)的去除率达到100%, As(III)的去除率达到60%.	SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH _{ini} 、Cr(VI)投量、S(IV)投量和共存阳离子.	
		酸性橙 ^[91] (AO7)	pH _{ini} = 3.0, [Cr(VI)] ₀ = 0.1 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.5 mmol·L ⁻¹ , [AO7] ₀ = 50 μmol·L ⁻¹ ; 反应60 min, Cr(VI)的去除率达到82%, AO7的去除率达到86.1%.	SO ₄ ²⁻ 和HO [·]	pH _{ini} 、Cr(VI)投量、S(IV)投量和Cl ⁻ .	

续表 2

S(IV)-AOPs类型 Types of S(IV)-AOPs	活化剂 Activator	目标污染物 Target contaminants	最佳反应条件及污染物降解效能 Optimum reaction conditions and contaminants degradation efficacy	活性氧化剂 Active oxidizing specie	影响因素 Influencing factors	
氧化剂活化 S(IV)技术	Cr(VI)	对氯苯酚、对氯苯甲酸、阿莫西林、雌二醇和布洛芬 ^[90]	$\text{pH}_{\text{ini}} = 4.0$, $[\text{Cr(VI)}]_0 = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{污染物}]_0 = 5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应5 min, Cr(VI)和污染物的去除率达到100%.	Cr(V)和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	pH_{ini} 和污染物种类.	
	BrO_3^-	扑热息痛、苯酚、双酚A、卡马西平、诺氟沙星和阿特拉津 ^[88]	$\text{pH}_{\text{ini}} = 4.0$, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{污染物}]_0 = 10 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, 污染物的去除率达到80%以上.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	pH_{ini} 和水基质.	
外加能量活化 S(IV)技术	超声波	三价砷 ^[109] (As(III))	$\text{pH} = 7.0$, 650 W超声器, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{As(III)}]_0 = 5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, As(III)的去除率达到100%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	pH , S(IV)投量、超声器功率和腐殖酸.	
		碘帕醇 ^[104] (IPM)	$\text{pH} = 7.0$, 光强度 = $0.17 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{IPM}]_0 = 2 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, IPM的去除率达到80%.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$	pH , Cl^- , I^- 和天然有机物.	
		磺胺甲恶唑 ^[115] (SMX)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 6.9$, 光照强度 = $0.24 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SMX}]_0 = 1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, SMX的去除率达到95%.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	pH_{ini} , S(IV)投量、DO浓度、 CO_3^{2-} 和天然有机物.	
		邻苯二甲酸二乙酯 ^[114] (DEP)	$\text{pH} = 10.11$, $I_0 = 4.88 \times 10^{-7} \text{ Einstein}\cdot\text{s}^{-1}$, $L = 4.04 \text{ cm}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 8.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{DEP}]_0 = 10 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, DEP的去除率达到100%.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	pH .	
		氧氟沙星 ^[113] (Floxin)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 12.0$, 光强度 = $0.087 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 感光剂ZnO, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]/[\text{ZnO}] = 1:3$, $[\text{氧氟沙星}]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应5 min, 氧氟沙星的去除率达到100%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	pH_{ini} , S(IV)和ZnO的摩尔比、 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} .	
		甲硝唑 ^[112] (MTX)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 12.0$, 光强度 = $0.087 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 感光剂ZnO, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]/[\text{ZnO}] = 1:3$, $[\text{MTX}]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应5 min, MTX的去除率达到90%以上.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	pH_{ini} , S(IV)和ZnO的摩尔比、 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} .	
		环丙沙星 ^[111] (CFX)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 12.0$, 光强度 = $0.087 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 感光剂ZnO, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]/[\text{ZnO}] = 1:3$, $[\text{MTX}]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应60 min, MTX的去除率达到98%.	HO^\cdot	pH_{ini} , S(IV)和ZnO的摩尔比、 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} .	
		多氯联苯 ^[106] (PCBs)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 7.0$, 感光剂 TiO_2 , $[\text{Na}_2\text{SO}_3]/[\text{TiO}_2] = 1:1$, $[\text{PCBs}]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应60 min, PCBs的去除率达到98.5%.	HO^\cdot 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$	pH_{ini} , S(IV)和 TiO_2 的摩尔比、 NO_3^- 和 NO_2^- .	
		电	三价砷 ^[118] (As(III))	$\text{pH} = 7.0$, 石墨电极, 电压 = 2 V, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{As(III)}]_0 = 5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应40 min, As(III)的去除率达到100%.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, HO^\cdot 和 HO_2^\cdot	离子强度、 pH 、S(IV)投量、电压、 Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- 和天然有机物.
		可见光	三价砷 ^[110] (As(III))和亚甲基蓝(MB^+)	$\text{pH} = 7.3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{MB}^+]_0 = 0.27 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MB^+ 为感光剂, $[\text{As(III)}]_0 = 5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, As(III)的去除率达到100%, MB^+ 的去除率达到80%.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	pH , MB^+ 投量和天然有机物.
多种方式联合活化 S(IV)技术		硝酚胂酸 ^[116] (roxarsone)	$\text{pH} = 10.0$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{赤铁矿}]_0 = 0.03 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 赤铁矿为感光剂, $[\text{硝酚胂酸}]_0 = 19 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应50 min, 硝酚胂酸的去除率达到100%.	Fe(IV)和Fe(V)	-	
		三价砷 ^[117] (As(III))	$\text{pH}_{\text{ini}} = 5.0$, $[\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{As(III)}]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应30 min, As(III)的去除率达到100%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$, HO^\cdot 和Fe(IV)	pH_{ini} , S(IV)投量和PANI浓度.	
		2,4,6-三氯苯酚 ^[17] (2,4,6-TCP)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 4.0$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{2,4,6-TCP}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应180 min, 2,4,6-TCP的去除率达到95%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	Fe(III)络合剂.	
		双酚A ^[119] (BPA)	$\text{pH}_{\text{ini}} = 6.0$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{BPA}]_0 = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应60 min, BPA的去除率达到90%.	$\text{SO}_5^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	S(IV)投量和光照强度.	
		布洛芬 ^[131] (IBU)	$\text{pH} = 7.0$, $[\text{Mn(II)}]_0 = 0.036 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{IBU}]_0 = 2 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 反应400 s, IBU的去除率达到100%.	$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^\cdot	-	

续表 2

S(IV)-AOPs类型 Types of S(IV)-AOPs	活化剂 Activator	目标污染物 Target contaminants	最佳反应条件及污染物降解效能 Optimum reaction conditions and contaminants degradation efficacy	活性氧化剂 Active oxidizing specie	影响因素 Influencing factors
多种方式联合活 化S(IV)技术	可见光+电	氨氮 ^[83] (NH ₃ -N)	pH = 12.0, [Na ₂ SO ₃] ₀ = 0.1 mmol·L ⁻¹ , [MoS ₂] ₀ = 3.0 mg, MoS ₂ 为感光剂, 其面积1.0 cm ² , [NH ₃ -N] ₀ = 10 mg·L ⁻¹ ; 反应6 h, NH ₃ -N的去除率达到80%.	SO ₅ ⁻ 和SO ₄ ⁻	pH和MoS ₂ 投量.
	电+过渡 金属	双酚A ^[108] (BPA)	H _{ini} = 6.0, 100 mA电流, [Mn ²⁺] ₀ = 0.2 mmol·L ⁻¹ , [Na ₂ SO ₃] ₀ = 2.0 mmol·L ⁻¹ , [BPA] ₀ = 10 μmol·L ⁻¹ ; 反应40 min, BPA的去除率达到94.2%.	SO ₄ ⁻	pH _{ini} , S(IV)投量和电流大小.

- 文献未提及(The data has not been reported)

综上所述, 低价态过渡金属活化 S(IV) 技术反应条件温和, 操作简单, 可快速高效降解水中多种污染物. 然而, 低价态过渡金属活化 S(IV) 技术存在如下不足: 最佳 pH 适用范围较窄; 在连续流反应器中, 低价态过渡金属的回收较为困难, 重复利用性差; 过渡金属离子排入水体可能会造成二次污染; 过渡金属络合物或沉淀物仍需进一步处理等.

2.2 过渡金属材料活化 S(IV) 技术

为了克服低价态过渡金属活化 S(IV) 技术存在的诸多不足, 现有研究开发出了多种过渡金属材料替代低价态过渡金属活化 S(IV) 以氧化水中污染物. 这些过渡金属材料包括零价铁及改性零价铁^[43-45]、过渡金属氧化物^[69, 76, 84]、负载过渡金属的硅基或硅铝酸盐材料^[73, 77-78]、含过渡金属的金属-有机框架(MOF)材料^[72, 79]和过渡金属硫化物^[75, 80-81]等.

过渡金属材料活化 S(IV) 过程的反应机制本质上与低价态过渡金属活化 S(IV) 过程的反应机制相同, 即溶液中或材料上的低价态过渡金属首先与 S(IV) 发生单电子转移反应生成 SO₃⁻, 属于非均相反应. 例如, 硫化亚铁、零价铁及改性零价铁等过渡金属材料可通过多种方式(溶解或腐蚀)向溶液释放 Fe(II), Fe(II) 与 S(IV) 反应首先生成 SO₃⁻的机制如图 3 所示^[43-45, 75]; 氧化铜和硫化钴等过渡金属材料主要通过材料表面的活性位点(即低价态过渡金属位点)与 S(IV) 结合并活化 S(IV) 首先生成 SO₃⁻, 且 O₂ 使得材料上的低价态过渡金属实现循环^[72, 73, 76-81]. 与低价态过渡金属活化 S(IV) 技术类似, SO₅⁻、SO₄⁻和 HO·亦被认为是过渡金属材料活化 S(IV) 技术氧化水中污染物的活性氧化剂^[43-45, 72-73, 75-81].

表 2 总结了过渡金属材料活化 S(IV) 技术氧化水中污染物的效能. 过渡金属材料活化 S(IV) 技术氧化水中污染物的最佳 pH 适用范围与材料中的过渡金属类型有关. 当过渡金属材料为硫化亚铁、零价铁及改性零价铁等含铁材料时, 过渡金属活化 S(IV) 技术氧化水中污染物的最佳 pH 适用范围通常为 6.0-7.0. 例如, 反应时间为 20 min 时, 在 pH_{ini} 6.0 和 7.0 的条件下, FeS/S(IV) 体系对普萘洛尔的去除率分别为 95% 以上和 90% 左右; 但在 pH_{ini} 8.0 和 9.0 条件下, FeS/S(IV) 体系对普萘洛尔几乎无降解作用^[75]. 而当过渡金属材料为氧化铜和硫化钴等含铜或钴材料时, 过渡金属材料活化 S(IV) 技术氧化水中污染物的最佳 pH 适用范围通常为 pH 7.0-8.0. 例如, 反应时间为 30 min 时, 在 pH_{ini} 7.0 和 8.0 条件下, CoS/S(IV) 体系对碘海醇的去除率为 78% 左右和 90% 以上; 但在 pH_{ini} 6.0 条件下, CoS/S(IV) 体系对碘海醇的去除率低于 40%^[81].

过渡金属材料活化 S(IV) 技术操作简单, 反应条件温和, 最佳 pH 适用范围通常为 6.0-8.0. 相较于低价态过渡金属, 大部分过渡金属材料(除硫化亚铁、零价铁及改性零价铁外)具有回收简单、重复利用性高和反应后金属泥量少的优点. 然而, 过渡金属材料活化 S(IV) 技术的使用往往需要投加大量过渡金属材料(不低于 10 mg·L⁻¹, 多数时候在 100 mg·L⁻¹ 以上); 材料的制作或购买会增加水污染控制的成本; 部分材料可能会出现金属浸出的问题, 容易造成二次污染.

2.3 氧化剂活化 S(IV) 技术

高锰酸盐(Mn(VII))、高铁酸盐(Fe(VI))、二氧化氯(ClO₂)、PDS 和四价铈(Ce(IV))等氧化剂可活化 S(IV) 氧化水中污染物^[38, 93, 97-99, 102]. 此外, 有研究^[88, 90, 92]表明, S(IV) 在还原六价铬(Cr(VI))和溴酸盐(BrO₃⁻)等无机污染物的过程中也可产生活性氧化剂, 从而同步去除共存的有机污染物. 这些氧化剂与 S(IV) 反应的机制如图 4 所示.

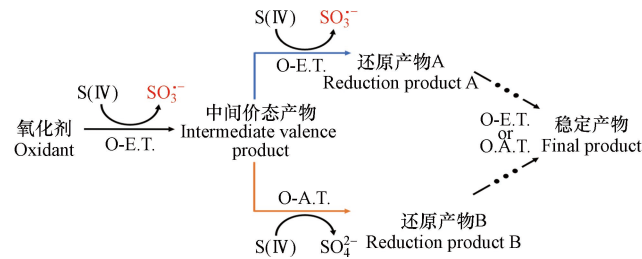


图 4 氧化剂与 S(IV) 反应生成 SO₃^{•-} 的机制

(O-E. T.: 单电子转移, O. A. T.: 氧原子转移)

Fig.4 The mechanism of SO₃^{•-} generation from the reaction of oxidants with S(IV)

(O-E. T.: one-electron transfer, O. A. T.: oxygen-atom transfer)

这些氧化剂首先与 S(IV) 发生单电子转移反应生成中间价态产物和 SO₃^{•-}, 属于均相反应. 生成的中间价态产物通常具有一定的氧化性, 可继续与 S(IV) 发生单电子转移反应生成还原产物 A 和 SO₃^{•-}, 也可与 S(IV) 发生氧原子转移反应生成还原产物 B 和 SO₄²⁻. 生成的还原产物 A 和 B 如果不是稳定的还原产物, 还会继续与 S(IV) 发生一系列单电子(或氧原子)转移反应生成 SO₃^{•-}(或 SO₄²⁻), 直到转化为稳定产物. Mn(VII)、Fe(VI)、Cr(VI)、Ce(IV)、ClO₂、PDS 和 BrO₃⁻ 与 S(IV) 的反应均遵循上述反应机制. 此外, ClO₂ 也会与 S(IV) 首先发生氧原子转移反应生成 ClO[•] 和 SO₄²⁻ (图 4 未标出), 生成的 ClO[•] 可与 S(IV) 发生单电子转移反应生成 ClO⁻ 和 SO₃^{•-}, 所生成的 ClO⁻ 会与 S(IV) 发生氧原子转移反应生成 Cl⁻ 和 SO₄²⁻^[120].

已被研究的氧化剂可分为非金属氧化剂(如, ClO₂、PDS 和 BrO₃⁻)和高价态金属氧化剂(如, Mn(VII)、Fe(VI)、Ce(IV) 和 Cr(VI)). 当非金属氧化剂活化 S(IV) 时, SO₃^{•-}、SO₄^{•-} 和 HO[•] 通常被认为是氧化剂活化 S(IV) 技术氧化水中污染物的主要活性氧化剂^[88, 93, 97-98]. 其中, ClO₂ 会与 S(IV) 发生氧原子转移反应生成 ClO[•] 和 SO₄²⁻, 因此 ClO[•] 也被认为是 ClO₂/S(IV) 体系氧化水中污染物的活性氧化剂^[93, 97].

然而, 当高价态金属氧化剂活化 S(IV) 时, 活性氧化剂的种类较为复杂, 这主要是因为高价态金属氧化剂与 S(IV) 发生反应不仅会产生自由基物种, 而且还会产生中间价态活性金属. 例如, Mn(VII) 与 S(IV) 发生反应生成 SO₃^{•-} 的同时, 自身会被 S(IV) 依次还原为 Mn(VI)、Mn(V)、Mn(IV)、Mn(III) 和 Mn(II)^[38-40, 96, 100]. 其中, Mn(IV) 和 Mn(III) 的氧化能力较弱, Mn(VII)/S(IV) 体系氧化水中污染物过程中它们的贡献基本可被忽略. 因此, Mn(VII)/S(IV) 体系氧化水中污染物过程中的活性氧化剂包括强氧化性的自由基(SO₄^{•-} 和 HO[•])和活性锰(Mn(VI) 和 Mn(V)). Mn(VII)/S(IV) 体系氧化水中污染物的过程中活性氧化剂的贡献与污染物结构、S(IV) 与 Mn(VII) 初始浓度摩尔比及 pH 有关^[100]. 类似地, Fe(VI) 活化 S(IV) 过程中的活性氧化剂有 SO₄^{•-}、HO[•]、Fe(V) 和 Fe(IV)^[37, 87, 94-95, 101], Cr(VI) 活化 S(IV) 过程中的主要活性氧化剂是 SO₄^{•-} 和 Cr(V)^[90, 92]. Ce(IV) 具有一定的特殊性, 由于 Ce(IV) 被 S(IV) 还原为 Ce(III) 只需一步单电子转移反应, 因此 Ce(IV) 活化 S(IV) 过程中的主要活性氧化剂是 SO₄^{•-} 和 HO[•], 不涉及中间价态活性金属.

氧化剂活化 S(IV) 技术可高效降解水中污染物(见表 2). 其中, Mn(VII)/S(IV) 体系可在较宽的 pH 范围内超快速降解水中多种污染物. 例如, 在 pH_{ini} 5.0 的条件下, Mn(VII)/S(IV) 体系可在 0.15 s 内对苯酚、环丙沙星和甲基蓝的去除率达 100%^[40]. Fe(VI)/S(IV) 体系通常在碱性条件下可高效降解水中多种污染物. 例如, 在 pH 9.0 的条件下, 反应时间为 30 s 时, Fe(VI)/S(IV) 体系对苯酚、环丙沙星、甲基蓝、罗丹明 B 和甲基橙的去除率为 95% 以上^[101]. ClO₂/S(IV) 体系可在较宽的 pH 范围内高效降解水中污染物. 例如, 在 pH 6.0—11.0 条件下, 反应时间为 10 s 时, ClO₂/S(IV) 体系对卡马西平的去除率达 55% 以上^[97]; 在 pH 5.0—9.0 条件下, 反应时间为 3 min 时, ClO₂/S(IV) 体系对阿特拉津的去除率为 80% 以上^[93]. PDS/S(IV) 体系在 pH 3.0 条件下高效降解水中污染物. 例如, 在 pH_{ini} 3.0 条件下, 反应时间为 50 min 时, PDS/S(IV) 体系对甲基橙的去除率达 85% 以上^[98]. S(IV) 在 pH≤5.0 条件下可高效还原 Cr(VI) 或 BrO₃⁻, 且可高效降解共存的有机污染物. 例如, 在 pH_{ini} 4.0 条件下, S(IV) 不仅可在 5 min 内高效还原 Cr(VI) 且可有效降解共存的 4-氯苯酚、对氯苯甲酸、阿莫西林、雌二醇和布洛芬^[90]; 在 pH_{ini} 4.0 条件下, S(IV) 可在 30 min 内有效还原 BrO₃⁻, 且此过程中共存的扑热息痛、双酚 A、卡马西平、诺氟沙星和

阿特拉津的去除率达 80% 以上^[88]。

氧化剂活化 S(IV) 技术具有操作简单和快速、高效降解水中污染物的优势, 但该技术对混合条件要求较高, 例如, Mn(VII)/S(IV) 体系通常需要快速混合方可高效去除水中污染物。此外, 部分技术对 pH 条件要求较高, 例如, Cr(VI)(或 BrO₃⁻)/S(IV) 体系通常需要在 pH≤5.0 的条件下方可对共存有机污染物达到高效的同步去除作用。

2.4 外加能量活化 S(IV) 技术

外加能量(如超声波、电、可见光和紫外光等)也可活化 S(IV) 产生活性氧化剂以降解水中污染物。S(IV) 在外加能量的作用下可发生单电子转移反应生成 SO₃⁻^[83, 103-117], 反应机制如图 5 所示。其中, 路径 1 是指能量直接将 S(IV) 分解为 SO₃⁻和电子(e⁻), e⁻会与水反应生成水合电子(e_{aq}⁻), e_{aq}⁻可与 O₂ 发生反应生成超氧自由基(HO₂[·]/O₂⁻); 而路径 2 主要是指能量借助一些半导体材料或感光物质间接活化 S(IV)。例如, 能量作用于半导体材料产生电子空穴(h⁺)和 e⁻, h⁺活化 S(IV) 生成 SO₃⁻, e⁻则依次转化为 e_{aq}⁻和 HO₂[·]/O₂⁻。此外, 能量也可作用于感光物质生成相应的激发态物质, 这些激发态物质也能与 S(IV) 发生单电子转移反应生成 SO₃⁻(图 5 未标出)。

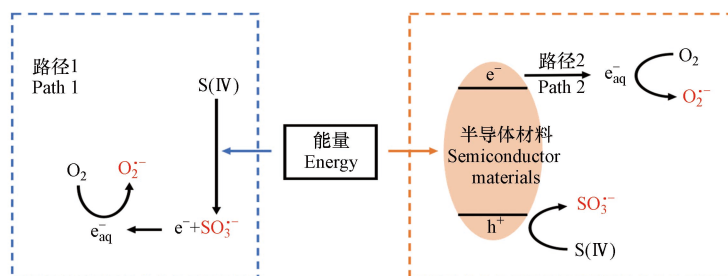


图 5 能量活化 S(IV) 的反应机制

Fig.5 The reaction mechanism of the S(IV) activation by energy

超声波^[109]和电^[118]是通过路径 1 直接活化 S(IV) 生成 SO₃⁻, 可见光^[110, 116-117]是通过路径 2 间接活化 S(IV) 生成 SO₃⁻, 紫外光既能通过路径 1 直接活化 S(IV) 生成 SO₃⁻^[104, 114-115], 也能通过路径 2 间接活化 S(IV) 生成 SO₃⁻^[106, 111-113]。因此, SO₄⁻、HO[·]、O₂⁻和 HO₂[·]通常被认为是外加能量活化 S(IV) 技术氧化水中污染物的活性氧化剂。但是, 当使用含铁的半导体材料作为感光剂时, 中间价态活性铁也可能是可见光活化 S(IV) 氧化水中污染物的活性氧化剂。例如, 在 pH 10.0 条件下, 活性铁(Fe(IV) 或 Fe(V))和自由基均是可见光/Fe₂O₃/S(IV) 体系^[116]和可见光/ZnFe₂O₄@PAIN/S(IV) 体系^[117]氧化水中污染物的活性氧化剂, 但在酸性和中性条件下, SO₄⁻和 HO[·]等自由基才是这两个体系氧化水中污染物的活性氧化剂。

关于超声波或电活化 S(IV) 技术, 目前仅有其氧化 As(III) 的研究报道。如表 2 所示, 在 pH 7.0 条件下, 反应时间为 30-40 min 时, 超声波/S(IV) 和电/S(IV) 体系均对 As(III) 的去除率达 100%^[109, 118]。可见光活化 S(IV) 技术的最佳 pH 适用范围与感光剂或半导体材料的性质有关。例如, 当 ZnFe₂O₄@PAIN 作为感光材料时, 反应时间为 30 min 时, 可见光/S(IV) 体系在 pH 5.0 的条件下可完全氧化 As(III)^[117]; 当 Fe₂O₃ 作为感光材料时, 反应时间为 50 min 时, 可见光/S(IV) 体系在 pH 10.0 条件下对硝酚磷酸的去除率达 100%^[116]; 当亚甲基蓝作为感光剂时, 反应时间为 30 min 时, 可见光/S(IV) 体系在 pH 7.3 条件下可同步去除 As(III) 和亚甲基蓝, 去除率分别为 100% 和 80%^[110]。紫外光/S(IV) 体系的最佳 pH 适用范围与活化路径有关。当紫外光通过路径 1 活化 S(IV) 时, 紫外光/S(IV) 体系通常在中性和碱性条件下(pH 7.0—10.0) 高效降解水中污染物^[104, 114-115]; 而当紫外光通过路径 2 活化 S(IV) 时, 紫外光/S(IV) 体系的最佳 pH 适用范围与感光剂的性质有关。例如, 当 ZnO 作为感光剂时, 紫外光/S(IV) 体系氧化水中污染物的最佳 pH 为 12.0^[113]; 而当 TiO₂ 作为感光剂时, 紫外光/S(IV) 体系氧化水中污染物的最佳 pH 为 7.0^[106]。

外加能量活化 S(IV) 技术通常具有高效、简便、二次污染小和 pH 适用范围广的优势。但外加超声波、电和紫外光等能量需要额外的设备和能耗, 使用可见光也需要配套的设备, 均会增加水处理成本。

2.5 多种方式联合活化 S(IV) 技术

基于上述四类 S(IV)-AOPs 的优缺点, 研究者们开发出多种方式联合活化 S(IV) 技术。多种方式联

合活化 S(IV) 技术可有效弥补单一方式活化 S(IV) 技术的不足, 且对水中污染物的去除效能更高. 例如, Fe(III)/S(IV) 体系和 Fe(II)/S(IV) 体系具有环境友好的优点, 但 Fe(III)-S(IV) 中间体内部的电子转移步骤过于缓慢, 是体系反应的限速步骤, 而紫外光(甚至是可见光)可以加速中间体内部的电子转移. 因此, Guo 等^[17]和 Yu 等^[119]分别将紫外光引入 Fe(III)/S(IV) 体系和 Fe(II)/S(IV) 体系, 构成的紫外光/Fe(III)/S(IV) 体系和紫外光/Fe(II)/S(IV) 体系氧化水中污染物的效能要高于单独的紫外光/S(IV) 体系、Fe(III)/S(IV) 体系和 Fe(II)/S(IV) 体系. Xiang 等^[83]将可见光引入电/S(IV) 体系, 使用 MoS₂ 作为光阳极, 利用光电化学产生 e⁻和 h⁺, e⁻在外加电位的作用下进行移动从而形成电流. 仅在阳极施加 0.6 V 的电位, 可见光/电/S(IV) 体系对水中污染物的去除率可达 80%, 远高于单独的电/S(IV) 体系对水中污染物的氧化效能(不足 30%). Jia 等^[108]将电引入 Mn(II)/S(IV) 体系, 在 pH 6.0 条件下, 构成的电/Mn(II)/S(IV) 体系对水中污染物的去除率达 94% 以上, 而电/S(IV) 体系和 Mn(II)/S(IV) 体系对水中污染物的去除率均低于 50%.

多种方式联合活化 S(IV) 技术也存在一些问题, 例如, 多种活化方式的联合使用会增加工艺的复杂性, 需要额外的材料和设备, 增加工艺的运行成本.

3 影响 S(IV)-AOPs 氧化水中污染物效能的因素 (Factors influencing the efficacy of contaminants degradation in water by S(IV)-AOPs)

3.1 pH

pH 是影响 S(IV)-AOPs 氧化有机污染物效能的关键因素之一. 首先, pH 会影响活化剂与 S(IV) 的存在形态, 从而影响活化剂与 S(IV) 的反应特性, 进而影响 S(IV)-AOPs 氧化水中污染物的效能. 例如, 由于 SO₃²⁻与超声波、电和紫外光的反应性要高于 HSO₃⁻, 因此当 pH 由 5.0 升至 9.0 时, 超声波、电和紫外光活化 S(IV) 技术氧化水中污染物的表观速率常数也随之升高^[109, 114, 118].

其次, 对于含有多种活性氧化剂的体系(如, Mn(VII)/S(IV) 体系、可见光/Fe₂O₃/S(IV) 体系和可见光/ZnFe₂O₄@PAIN/S(IV) 体系等), pH 还会影响活性氧化剂的产生及其对水中污染物降解的贡献. 例如, 随着 pH_{ini} 的升高, Mn(VII)/S(IV) 体系氧化水中污染物过程中 SO₄⁻和 HO[·]的贡献逐渐升高, 而活性锰的贡献逐渐降低^[100], 这主要是由于活性锰的活性随着 pH 值的升高而逐渐降低.

最后, 对于一些非均相材料/S(IV) 体系(如过渡金属材料/S(IV) 体系、可见光/材料/S(IV) 体系和紫外光/材料/S(IV) 体系等), pH 还会影响材料基底的性质, 从而影响材料与 S(IV) 的反应特性, 进而影响体系氧化水中污染物的效能. 例如, 由于酸性条件不利于硅基材料的表面羟基化, 而表面羟基化是促使材料表面的 Co(II) 或 Cu(II) 与 S(IV) 结合的重要条件, 因此掺杂钴或铜的硅基材料/S(IV) 体系在 pH<7.0 条件下氧化水中污染物的效能低于该体系在 pH>7.0 条件下氧化水中污染物的效能^[73, 77].

3.2 S(IV) 与活化剂初始摩尔比

当固定活化剂投量时, 随着 S(IV) 投量的增加, S(IV)-AOPs 氧化水中污染物的效能先升高再降低, 说明 S(IV) 投量过高或过低均不利于 S(IV)-AOPs 对污染物的降解. 这是因为当 S(IV) 投量过低时, 活化剂活化 S(IV) 产生 SO₄⁻和 HO[·]等活性氧化剂的量过低; 当 S(IV) 投量过高时, 过量的 S(IV) 会快速淬灭体系中产生的活性氧化剂, 与水中污染物竞争活性氧化剂, 从而使得 S(IV)-AOPs 对污染物的去除效能较低. 例如, 在 pH_{ini} 5.0 条件下, 固定 Mn(VII) 初始浓度为 50 μmol·L⁻¹, 当 S(IV) 初始浓度由 0 增至 0.25 mmol·L⁻¹ 时, Mn(VII)/S(IV) 体系对苯酚的去除率不断增加, 而当 S(IV) 初始浓度由 0.25 mmol·L⁻¹ 增至 2.0 mmol·L⁻¹ 时, 该体系对苯酚的去除率不断降低^[42].

3.3 S(IV) 的种类

S(IV) 的种类对 S(IV)-AOPs 氧化水中污染物的效能具有显著影响. 研究表明, 当一次性投加大量 Na₂SO₃ 时, S(IV)-AOPs 氧化水中污染物的效能显著低于将等量 Na₂SO₃ 进行分次投加的 S(IV)-AOPs, 因此提出使用缓释型 S(IV)(CaSO₃) 替代 Na₂SO₃ 以提高 S(IV)-AOPs 去除污染物的效能. S(IV) 不仅是 S(IV)-AOPs 中活性氧化剂的前驱体, 也可与污染物竞争活性氧化剂. CaSO₃ 的缓释作用可削弱 S(IV) 对活性氧化剂的淬灭作用进而提高 S(IV) 和活性氧化剂的利用率. 例如, Rao 等^[38]发现, 在 pH 8.0 条件下, Mn(VII)/CaSO₃ 体系对磺胺甲恶唑、硝基苯、咖啡因、苯甲酸和对氯苯甲酸的去除量比

Mn(VII)/Na₂SO₃ 体系高 2–7 倍. 类似地, Shao 等^[95] 发现, 在 pH 8.0 条件下, 反应时间为 2 s 时, Fe(VI)/CaSO₃ 体系和 Fe(VI)/Na₂SO₃ 体系对磺胺甲恶唑的去除率分别为 100% 和不足 60%.

3.4 DO 浓度

DO 对 S(IV)-AOPs 氧化污染物效能具有重要影响. DO 会影响 SO₄^{•-} 和 HO[•] 等自由基的产生, 但不会影响中间价态活性金属和 ClO[•] 等的产生. 因此, DO 对 S(IV)-AOPs 氧化污染物效能的影响与活性氧化剂的贡献有关. 例如, 在 pH_{ini} 5.0 条件下, 当 Mn(VII) 和 S(IV) 的初始浓度分别为 50 μmol·L⁻¹ 和 250 μmol·L⁻¹ 时, SO₄^{•-} 和 HO[•] 是 Mn(VII)/S(IV) 体系降解苯酚的活性氧化剂, 当 DO 浓度由 0 mg·L⁻¹ 增至 4.0 mg·L⁻¹ 时, Mn(VII)/S(IV) 体系对苯酚的去除量由不足 1.0 μmol·L⁻¹ 提高至 20 μmol·L⁻¹^[42]; 而当 Mn(VII) 和 S(IV) 的初始浓度分别为 50 μmol·L⁻¹ 和 25 μmol·L⁻¹ 时, 中间价态活性锰是 Mn(VII)/S(IV) 体系氧化苯酚的活性氧化剂, 当 DO 浓度由 0 mg·L⁻¹ 增加至 16.0 mg·L⁻¹ 时, Mn(VII)/S(IV) 体系对苯酚的去除量几乎不变^[42].

3.5 背景基质

背景基质(共存阴离子、腐殖酸(HA)和天然有机物(NOM)等)对 S(IV)-AOPs 氧化水中污染物效能具有抑制作用. 这主要是因为共存阴离子、HA 和 NOM 等会与水中污染物竞争活性氧化剂, 降低体系氧化水中污染物的效能. 例如, 在 pH 7.0 条件下, 当氯离子(Cl⁻)浓度为 5 mmol·L⁻¹ 时, ClO₂/S(IV) 体系对阿特拉津的去除率由 84% 下降至 55.3%; 当 HA 浓度为 5 mg·L⁻¹ 时, 该体系对阿特拉津的去除率由 84% 下降至 73.19%^[93]. 常见背景基质与活性氧化剂(如 SO₄^{•-} 和 HO[•]) 的反应速率常数如表 3 所示.

表 3 常见背景基质与 SO₄^{•-} 和 HO[•] 的反应速率常数

Table 3 Equation and corresponding rate constant of water matrix reacting with SO₄^{•-} and HO[•]

序号 Sequence number	反应方程 Equations	速率常数 k/(L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹) Rate constants	参考文献 Reference
1	HO [•] + Cl ⁻ → Cl [•] + OH ⁻	1.10 × 10 ⁹	[121]
2	HO [•] + CO ₃ ²⁻ → CO ₃ ^{•-} + OH ⁻	3.90 × 10 ⁸	[122]
3	HO [•] + HCO ₃ ⁻ → CO ₃ ^{•-} + H ₂ O	8.60 × 10 ⁶	[123]
4	HO [•] + HA → Products	2.50 × 10 ⁴	[124]
5	SO ₄ ^{•-} + Cl ⁻ → Cl [•] + SO ₄ ²⁻	2.50 × 10 ⁸	[125]
6	SO ₄ ^{•-} + CO ₃ ²⁻ → CO ₃ ^{•-} + SO ₄ ²⁻	4.10 × 10 ⁶	[125]
7	SO ₄ ^{•-} + HCO ₃ ⁻ → CO ₃ ^{•-} + SO ₄ ²⁻	9.20 × 10 ⁶	[126]
8	SO ₄ ^{•-} + HA → Products	5.10 × 10 ³	[127]

此外, 共存阴离子、HA 和 NOM 等还可影响活化剂与 S(IV) 的反应, 进而抑制 S(IV)-AOPs 对水中污染物的降解. 共存阴离子、HA 和 NOM 等可能会与低价态过渡金属发生络合、沉淀或螯合反应, 阻碍低价态过渡金属与 S(IV) 的结合, 从而抑制低价态过渡金属与 S(IV) 的反应性; HA 和 NOM 等可能会吸收外加能量, 降低外加能量的利用率, 进而降低外加能量活化 S(IV) 技术对污染物的降解.

4 展望(Future advances)

S(IV)-AOPs 可高效去除水中多种污染物(如药物及个人护理品、抗生素和有机染料等), 在水污染控制领域具有十分广阔的应用前景. 但当前大部分研究仍停留在实验室阶段, 其实际应用前景尚需通过中试及生产试验进行验证. 由于背景基质会对 S(IV)-AOPs 去除污染物的效能具有一定的抑制作用, 因此仍需进一步研究以推动 S(IV)-AOPs 在实际水污染控制中的应用. 目前关于 S(IV)-AOPs 的研究主要有以下几个问题:

(1) 以往的研究通常使用单一的手段鉴定 S(IV)-AOPs 中活性氧化剂的产生和作用. 研究者们往往仅采用淬灭实验、ESR 实验或氧化探针化合物实验中的一种方法确定体系中活性氧化剂的种类. 例如, 淬灭实验是最常用的鉴定活性氧化剂(如 SO₄^{•-} 和 HO[•]) 的方法之一, 研究者们常对比淬灭剂加入前后 S(IV)-AOPs 对污染物的去除情况, 从而判定体系中是否存在某种活性氧化剂. 但是, 淬灭剂的加入

可能会改变体系的反应路径. 因此, 不能仅靠淬灭实验来确定活性氧化剂的种类. 此外, 由于探针化合物往往可以被多种活性氧化剂氧化, 因此不能仅靠体系氧化探针化合物实验确定活性氧化剂的种类. 例如, 研究者们常用对二甲氧基苯(DMOB)作为 ClO^\bullet 的探针化合物, 但 DMOB 还会与 HO^\bullet 、 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 Cl^\bullet 反应. 因此, 有必要采用多种鉴定手段鉴定体系中的活性氧化剂.

(2) 亟需开发更为绿色安全的 S(IV) 活化方法. 尽管目前研究者们已开发出多种活化 S(IV) 的方法, 但这些方法仍有一定的局限性. 例如, 低价态过渡金属活化 S(IV) 技术的 pH 适用条件较为极端 ($\text{pH} \leq 6.0$ 或 $\text{pH} \geq 8.0$); 过渡金属材料活化 S(IV) 技术中的过渡金属材料投加量较高(通常不低于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 增加水处理成本; 氧化剂活化 S(IV) 技术可能生成有害产物, 如 ClO_2 活化 S(IV) 后会产生 ClO_2^- 和 ClO_3^- , 二者均为消毒副产物且浓度高时会危害人体健康; 外加能量活化 S(IV) 技术则需要额外的设备和能源. 因此, 有必要开发出更为绿色安全的 S(IV) 活化方法, 同时兼顾经济、高效和操作简单等特点.

(3) 在 S(IV)-AOPs 中, S(IV) 既是自由基的前驱体, 又会消耗产生的活性氧化剂. 因此后续的研究需要探究提升 S(IV)-AOPs 电子效率的方法, 以期提高 S(IV)-AOPs 处理污染物的效能.

参考文献 (References)

- [1] SCHWARZENBACH R P, ESCHER B I, FENNER K, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. *Science*, 2006, 313(5790): 1072-1077.
- [2] STUART M, LAPWORTH D, CRANE E, et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater [J]. *Sci Total Environ*, 2012, 416: 1-21.
- [3] PEREIRA L C, de SOUZA A O, FRANCO BERNARDES M F, et al. A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2015, 22(18): 13800-13823.
- [4] PINTADO-HERRERA M G, WANG C C, LU J T, et al. Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 323(Pt A): 128-138.
- [5] SENGAR A, VIJAYANANDAN A. Human health and ecological risk assessment of 98 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) detected in Indian surface and wastewaters [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 807(Pt 1): 150677.
- [6] 刘远. 北方污水厂出水 and 再生处理中新兴有机污染物的分布特征 [D]. 天津: 天津大学, 2018.
LIU Y. Distribution characteristics of emerging organic pollutants in effluents and reclaimed treatment process of wastewater treatment plants in North China [D]. Tianjin: Tianjin University, 2018(in Chinese).
- [7] 陈鹏. 新兴有机污染物在三条典型河流中的存在、组成分布与来源 [D]. 广州: 广东工业大学, 2021.
CHEN P. The occurrence, distribution and source of emerging organic contaminants in three typical rivers [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021(in Chinese).
- [8] 朱欢欢, 孙韶华, 冯桂学, 等. 紫外联用高级氧化技术处理饮用水应用进展 [J]. *水处理技术*, 2019, 45(3): 1-7,13.
ZHU H H, SUN S H, FENG G X, et al. Research progress of ultraviolet combined advanced oxidation technology for drinking water treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(3): 1-7,13(in Chinese).
- [9] DHANGAR K, KUMAR M. Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 738: 140320.
- [10] Faheem, DU J K, KIM S H, et al. Application of biochar in advanced oxidation processes: Supportive, adsorptive, and catalytic role [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020, 27(30): 37286-37312.
- [11] 袁敏, 邓文勇, 刘倩, 等. 高级氧化技术处理有机染料废水的研究进展 [J]. *广州化工*, 2021, 49(23): 5-7.
YUAN M, DENG W Y, LIU Q, et al. Research progression treatment of organic dye wastewater by advanced oxidation technology [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(23): 5-7(in Chinese).
- [12] TIMMERS P H A, SLOOTWEG T, KNEZEV A, et al. Improved drinking water quality after adding advanced oxidation for organic micropollutant removal to pretreatment of river water undergoing dune infiltration near The Hague, Netherlands [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 429: 128346.
- [13] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(3): 1027-1284.
- [14] HOELDERICH W F, KOLLMER F. Oxidation reactions in the synthesis of fine and intermediate chemicals using environmentally benign oxidants and the right reactor system [J]. *Pure And Applied Chemistry*, 2000, 72(7): 1273-1287.
- [15] YANG Y, PIGNATELLO J J, MA J, et al. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(4): 2344-2351.
- [16] MEZYK S P, RICKMAN K A, MCKAY G, et al. Remediation of chemically-contaminated waters using sulfate radical reactions:

- Kinetic studies[M]. Aquatic Redox Chemistry. American Chemistry Society. 2011: 247-263.
- [17] GUO Y G, LOU X Y, FANG C L, et al. Novel photo-sulfite system: Toward simultaneous transformations of inorganic and organic pollutants [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(19): 11174-11181.
- [18] KWON M, KIM S, YOON Y, et al. Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 379-390.
- [19] LI D W, CHEN D Z, YAO Y Y, et al. Strong enhancement of dye removal through addition of sulfite to persulfate activated by a supported ferric citrate catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 806-812.
- [20] LIAN L S, YAO B, HOU S D, et al. Kinetic study of hydroxyl and sulfate radical-mediated oxidation of pharmaceuticals in wastewater effluents [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(5): 2954-2962.
- [21] SONG W, LI J, FU C X, et al. Establishment of sulfate radical advanced oxidation process based on Fe²⁺/O₂/dithionite for organic contaminants degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410.
- [22] ANTONIOU M G, de la CRUZ A A, DIONYSIOU D D. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e⁻ transfer mechanisms [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2010, 96(3-4): 290-298.
- [23] 林匡飞, 张雨, 张猛, 等. 原位热活化过硫酸盐降解VOCs的温度模拟与试验研究 [J]. *安全与环境学报*, 2022, 22(1): 420-426.
- LIN K F, ZHANG Y, ZHANG M, et al. Temperature simulation and experimental study on degradation of VOCs by in situ thermal activated persulfate [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2022, 22(1): 420-426(in Chinese).
- [24] SHUKLA P R, WANG S B, ANG H M, et al. Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 70(3): 338-344.
- [25] 薛洪海, 高斯屿, 付依, 等. 紫外活化过硫酸盐技术去除水中人工甜味剂的研究进展 [J]. *科学技术与工程*, 2019, 19(32): 17-23.
- XUE H H, GAO S Y, FU Y, et al. Review on degradation of artificial sweeteners in aqueous solution by ultraviolet activated persulfate technology [J]. *Science Technology and Engineering*, 2019, 19(32): 17-23(in Chinese).
- [26] 温学, 韦新东, 薛洪海, 等. 紫外/过硫酸盐降解水中氧氟沙星的动力学和机理 [J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(1): 342-347.
- WEN X, WEI X D, XUE H H, et al. Degradation kinetics and mechanisms of ofloxacin in water by peroxydisulfate/ultraviolet [J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18(1): 342-347(in Chinese).
- [27] 张恒, 吴琳琳, 陈力可, 等. UV-254 nm活化过硫酸盐降解麻黄碱的影响因素和机理 [J]. *环境化学*, 2020, 39(6): 1607-1616.
- ZHANG H, WU L L, CHEN L K, et al. Influencing factors and mechanisms of ephedrine degradation by UV-254 nm activated persulfate [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(6): 1607-1616(in Chinese).
- [28] WANG J Q, HASAER B, YANG M, et al. Anaerobically-digested sludge disintegration by transition metal ions-activated peroxymonosulfate (PMS): Comparison between Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ and Mn²⁺ [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 713: 136530.
- [29] 朱睿, 谭焯, 李春全, 等. 基于过渡金属活化的过硫酸盐高级氧化技术研究进展 [J]. *化工矿物与加工*, 2022, 51(1): 49-55.
- ZHU R, TAN Y, LI C Q, et al. Research progress of advanced persulfate oxidation technology based on activation by transition metals [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2022, 51(1): 49-55(in Chinese).
- [30] 田婷婷, 李朝阳, 王召东, 等. 过渡金属活化过硫酸盐降解有机废水技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(6): 3480-3488.
- TIAN T T, LI C Y, WANG S D, et al. Research progress of transition metal activated persulfate to degrade organic wastewater [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(6): 3480-3488(in Chinese).
- [31] RAO D D, DONG H Y, LIAN L S, et al. New mechanistic insights into the transformation of reactive oxidizing species in an ultraviolet/sulfite system under aerobic conditions: Modeling and the impact of Mn(II) [J]. *ACS ES& T WATER*, 2021, 1(8): 1785-1795.
- [32] MACCREHAN W A, JENSEN J S, HELZ G R. Detection of sewage organic chlorination products that are resistant to dechlorination with sulfite [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(22): 3640-3645.
- [33] DALTON-BUNNOW M F. Review of sulfite sensitivity [J]. *Am J Hosp Pharm*, 1985, 42(10): 2220-2226.
- [34] KULKARNI U S, DIXIT S G. Destruction of phenol from wastewater by oxidation with sulfite-oxygen [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1991, 30(8): 1916-1920.
- [35] ZHANG L, CHEN L, XIAO M, et al. Enhanced decolorization of orange II solutions by the Fe(II)-sulfite system under xenon lamp irradiation [J]. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH*, 2013, 52(30): 10089-10094.
- [36] YU Y T, DING W, ZHANG L, et al. Decolorization of orange II in water induced by ferrous/sulfite system at near neutral pH values [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 821/822: 484-487.
- [37] SUN S F, PANG S Y, JIANG J, et al. The combination of ferrate(VI) and sulfite as a novel advanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 11-19.
- [38] RAO D D, CHEN J, DONG H Y, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by Mn(VII)/CaSO₃ under environmentally relevant conditions: Performance and mechanisms [J]. *Water Res*, 2021, 188: 116481.

- [39] SHI Z Y, JIN C, ZHANG J, et al. Insight into mechanism of arsenic acid degradation in permanganate-sulfite system: Role of reactive species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1463-1471.
- [40] SUN B, GUAN X H, FANG J Y, et al. Activation of manganese oxidants with bisulfite for enhanced oxidation of organic contaminants: The involvement of Mn(III) [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(20): 12414-12421.
- [41] SUN B, DONG H Y, HE D, et al. Modeling the kinetics of contaminants oxidation and the generation of manganese(III) in the permanganate/bisulfite process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(3): 1473-1482.
- [42] SUN B, BAO Q Q, GUAN X H. Critical role of oxygen for rapid degradation of organic contaminants in permanganate/bisulfite process [J]. *J Hazard Mater*, 2018, 352: 157-164.
- [43] DONG Q X, DONG H R, LI Y J, et al. Degradation of sulfamethazine in water by sulfite activated with zero-valent Fe-Cu bimetallic nanoparticles [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 431: 128601.
- [44] XIE P C, GUO Y Z, CHEN Y Q, 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.
- [45] XU J, WANG X R, PAN F, et al. Synthesis of the mesoporous carbon-nano-zero-valent iron composite and activation of sulfite for removal of organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 542-549.
- [46] TARTAR H V, GARRETSON H H. The thermodynamic ionization constants of sulfurous acid at 25°1 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1941, 63(3): 808-816.
- [47] PASIUK-BRONIKOWSKA W, BRONIKOWSKI T, ULEJCZYK M. Mechanism and kinetics of autoxidation of calcium sulfite slurries [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(10): 1976-1981.
- [48] BRANDT C, van ELDIK R. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. atmospheric-relevant processes and mechanisms [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 119-190.
- [49] DAS T N. Reactivity and role of SO_5^- radical in aqueous medium chain oxidation of sulfite to sulfate and atmospheric sulfuric acid generation [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(40): 9142-9155.
- [50] FISCHER M, WARNECK P. Photodecomposition and photooxidation of hydrogen sulfite in aqueous solution [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(37): 15111-15117.
- [51] CHEN L, TANG M, CHEN C, et al. Efficient bacterial inactivation by transition metal catalyzed auto-oxidation of sulfite [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(21): 12663-12671.
- [52] 张立. Fe(III)/S(IV)体系降解四溴双酚A效能及机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
ZHANG L. Study on the degradation of tetrabromobisphenol A by Fe(III)/S(IV) system[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019(in Chinese).
- [53] ZHAO X D, WU W J, YAN Y G. Efficient abatement of an iodinated X-ray contrast media iohexol by Co(II) or Cu(II) activated sulfite autoxidation process [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2019, 26(24): 24707-24719.
- [54] DONG H Y, WEI G F, YIN D Q, et al. Mechanistic insight into the generation of reactive oxygen species in sulfite activation with Fe(III) for contaminants degradation [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121497.
- [55] ZHOU D N, CHEN L, LI J J, et al. Transition metal catalyzed sulfite auto-oxidation systems for oxidative decontamination in waters: A state-of-the-art minireview [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 726-738.
- [56] YUAN Y N, LUO T, XU J, et al. Enhanced oxidation of aniline using Fe(III)-S(IV) system: Role of different oxysulfur radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 183-189.
- [57] LUO T, YUAN Y N, ZHOU D N, et al. The catalytic role of nascent $\text{Cu}(\text{OH})_2$ particles in the sulfite-induced oxidation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363: 329-336.
- [58] CHEN L, HUANG X Y, TANG M, et al. Rapid dephosphorylation of glyphosate by Cu-catalyzed sulfite oxidation involving sulfate and hydroxyl radicals [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(4): 1507-1511.
- [59] CHEN L, PENG X Z, LIU J H, et al. Decolorization of orange II in aqueous solution by an Fe(II)/sulfite system: Replacement of persulfate [J]. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH*, 2012, 51(42): 13632-13638.
- [60] 李阳, 关小红, 董红钰. Fe(II)活化亚硫酸盐降解卡马西平的动力学及机制研究 [J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2021, 43(6): 165-171.
LI Y, GUAN X H, DONG H Y. Kinetics and mechanism of carbamazepine degradation through activating sulfite by Fe(II) [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2021, 43(6): 165-171(in Chinese).
- [61] REDDY K B, van ELDIK R. Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(II) in acidic aqueous solution [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, 26(4): 661-665.
- [62] KARATZA D, PRISCIANDARO M, LANCIA A, et al. Calcium bisulfite oxidation in the flue gas desulfurization process catalyzed by iron and manganese ions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(16): 4876-4882.
- [63] KARATZA D, PRISCIANDARO M, LANCIA A, et al. Sulfite oxidation catalyzed by cobalt ions in flue gas desulfurization processes [J]. *J Air Waste Manag Assoc*, 2010, 60(6): 675-680.

- [64] XIE P C, ZHANG L, WANG J W, et al. Transformation of tetrabromobisphenol a in the iron ions-catalyzed auto-oxidation of $\text{HSO}_3^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116197.
- [65] ZHANG J M, MA J, SONG H R, et al. Organic contaminants degradation from the S(IV) autoxidation process catalyzed by ferrous-manganous ions: A noticeable Mn(III) oxidation process [J]. *Water Res*, 2018, 133: 227-235.
- [66] YUAN Y N, ZHAO D, LI J J, et al. Rapid oxidation of paracetamol by cobalt(II) catalyzed sulfite at alkaline pH [J]. *Catalysis Today*, 2018, 313: 155-160.
- [67] BERGLUND J, FRONAEUS S, ELDING L I. Kinetics and mechanism for manganese-catalyzed oxidation of sulfur(IV) by oxygen in aqueous solution [J]. *Inorganic Chemistry*, 1993, 32(21): 4527-4538.
- [68] LI G, WANG C, YAN Y P, et al. Highly enhanced degradation of organic pollutants in hematite/sulfite/photo system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386: 124007.
- [69] LEI Y, HAO Y X, CHENG H, et al. Degradation of orange II by Fe_2O_3 and CeO_2 nanocomposite when assisted by NaHSO_3 [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 628: 127315.
- [70] 武文敬. 铜氧化物活化亚硫酸盐降解碘海醇效能与反应机制[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.
WU W J. Degradation efficacy and reaction mechanism of iohexol by activation of sulfite with copper oxides[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2020(in Chinese).
- [71] HUANG L Z, WEI X L, GAO E L, et al. Single Fe atoms confined in two-dimensional MoS_2 for sulfite activation: A biomimetic approach towards efficient radical generation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118459.
- [72] ZHANG W Y, YIN C K, JIN Y Z, et al. Co-MOF as a highly efficient catalyst for contaminants degradation via sulfite activation [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 126: 108498.
- [73] DING W, XIAO W L, HUANG W X, et al. Sulfite activation on a silica-supported well-dispersed cobalt catalyst via an electron transfer complex path [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120457.
- [74] PRESCOTT B D, JR. "Scombroid poisoning" and bluefish: The Connecticut connection [J]. *Conn Med*, 1984, 48(2): 105-110.
- [75] CHEN Y Q, TONG Y, XUE Y W, et al. Degradation of the β -blocker propranolol by sulfite activation using FeS [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123884.
- [76] WU W J, ZHAO X D, JING G H, et al. Efficient activation of sulfite autoxidation process with copper oxides for iohexol degradation under mild conditions [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 695: 133836.
- [77] DING W, HUANG X Y, ZHANG W D, et al. Sulfite activation by a low-leaching silica-supported copper catalyst for oxidation of As(III) in water at circumneutral pH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1518-1526.
- [78] 权晓琪, 许佩瑶, 杨帆, 等. 分子筛催化剂-亚硫酸盐体系降解水中对乙酰氨基苯酚 [J]. *分子催化*, 2019, 33(6): 561-569.
QUAN X Q, XU P Y, YANG F, et al. Degradation of acetaminophen in water by molecular sieve catalyst-sulfite system [J]. *Journal of Molecular Catalysis(China)*, 2019, 33(6): 561-569(in Chinese).
- [79] ZHAO X D, WU W J, JING G H, et al. Activation of sulfite autoxidation with CuFe_2O_4 prepared by MOF-templated method for abatement of organic contaminants [J]. *Environ Pollut*, 2020, 260: 114038.
- [80] WU Y, SHAO S J, ZHAO X D. CuCo_2S_4 /sulfite reaction for efficient removal of tetracycline in water [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(3): 1589-1594.
- [81] WU Y F, XING Y Y, ZHAO X D, et al. Mechanistic insights into rapid sulfite activation with cobalt sulfide towards iohexol abatement: Contribution of sulfur conversion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132404.
- [82] GUO B Y, MA J F, SHI Y C, et al. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ ceramic catalyst: Bisulfite assisted catalytic degradation of methylene blue [J]. *CERAMICS INTERNATIONAL*, 2021, 47(19): 27617-27623.
- [83] FAN X, ZHOU Y R, ZHANG G, et al. In situ photoelectrochemical activation of sulfite by MoS_2 photoanode for enhanced removal of ammonium nitrogen from wastewater [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 396-406.
- [84] MEI Y, ZENG J C, SUN M Y, et al. A novel Fenton-like system of Fe_2O_3 and NaHSO_3 for Orange II degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115866.
- [85] ZHANG Y L, CHU W. Enhanced degradation of metronidazole by cobalt doped TiO_2 /sulfite process under visible light [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 291: 120900.
- [86] 王亿承. 高铁酸钾/亚硫酸钠体系降解水中二氯芬酸钠规律的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
WANG Y C. Research on the degradation of diclofenac sodium in water by potassium ferrate(VI)/sodium sulfite system[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019(in Chinese).
- [87] 孙绍芳, 李佳龙, 邱琪, 等. $\text{Fe(VI)}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系降解阿特拉津效能 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(1): 192-198.
SUN S F, LI J L, QIU Q, et al. Degradation efficiency of atrazine by $\text{Fe(VI)}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ system [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(1): 192-198(in Chinese).
- [88] QIAO J L, FENG L Y, DONG H Y, et al. Overlooked role of sulfur-centered radicals during bromate reduction by sulfite [J]. *Environ*

- Sci Technol*, 2019, 53(17): 10320-10328.
- [89] SHAO B B, DONG H Y, FENG L Y, et al. Influence of [sulfite]/[Fe(VI)] molar ratio on the active oxidants generation in Fe(VI)/sulfite process [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 384: 121303.
- [90] DONG H Y, WEI G F, CAO T C, et al. Insights into the oxidation of organic cocontaminants during Cr(VI) reduction by sulfite: The overlooked significance of Cr(V) [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(2): 1157-1166.
- [91] 刘庆泽, 黄颖, 王兆慧. 高盐环境下Cr(VI)/亚硫酸盐体系氧化降解效能研究 [J]. *水生态学杂志*, 2019, 40(3): 71-77.
LIU Q Z, HUANG Y, WANG Z H. Potential of chromium(VI)/sulfite for treating highly saline wastewater [J]. *Journal of Hydroecology*, 2019, 40(3): 71-77 (in Chinese).
- [92] JIANG B, LIU Y K, ZHENG J T, et al. Synergetic transformations of multiple pollutants driven by Cr(VI)-sulfite reactions [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(20): 12363-12371.
- [93] WANG Z Y, LI J, SONG W, et al. Rapid degradation of atrazine by a novel advanced oxidation process of bisulfite/chlorine dioxide: Efficiency, mechanism, pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136558.
- [94] YANG T, MA J, WU S S, et al. Activation of ferrate(VI) by sulfite for effectively degrading iodinated contrast media and synchronously controlling I-DBPs formation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136011.
- [95] SHAO B B, DONG H Y, SUN B, et al. Role of ferrate(IV) and ferrate(V) in activating ferrate(VI) by calcium sulfite for enhanced oxidation of organic contaminants [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(2): 894-902.
- [96] CHOW C H, SZE-YIN LEUNG K. Transformations of organic micropollutants undergoing permanganate/bisulfite treatment: Kinetics, pathways and toxicity [J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124524.
- [97] LI J, CASSOL G S, ZHAO J, et al. Superfast degradation of micropollutants in water by reactive species generated from the reaction between chlorine dioxide and sulfite [J]. *Water Res*, 2022, 222: 118886.
- [98] 唐海, 张昊楠, 段升飞, 等. SO_3^{2-} 活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 降解偶氮染料废水的机制研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 959-967.
TANG H, ZHANG H N, DUAN S F, et al. Mechanism research for degradation of azo dye wastewater based on persulfate activated by sulphite [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 959-967 (in Chinese).
- [99] 袁光明, 皮若冰, 吴钊成, 等. 高铁酸盐-亚硫酸盐体系氧化降解水中污染物阿特拉津 [J]. *化工进展*, 2020, 39(9): 3794-3800.
YUAN G M, PI R B, WU Z C, et al. Oxidative degradation of atrazine in water by ferrate-sulfite system [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(9): 3794-3800 (in Chinese).
- [100] CHEN J, RAO D D, DONG H Y, et al. The role of active manganese species and free radicals in permanganate/bisulfite process [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 121735.
- [101] ZHANG J, ZHU L, SHI Z Y, et al. Rapid removal of organic pollutants by activation sulfite with ferrate [J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 576-579.
- [102] KEREZSI I, LENTE G, FÁBIÁN I. Highly efficient photoinitiation in the cerium(III)-catalyzed aqueous autoxidation of sulfur(IV). An example of comprehensive evaluation of photoinduced chain reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(13): 4785-4793.
- [103] CAO Y, QIU W, LI J, et al. Review on UV/sulfite process for water and wastewater treatments in the presence or absence of O_2 [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 765: 142762.
- [104] CAO Y, QIU W, LI J, et al. Sulfite enhanced transformation of iopamidol by UV photolysis in the presence of oxygen: Role of oxysulfur radicals [J]. *Water Res*, 2021, 189: 116625.
- [105] MILH H, YU X Y, CABOOTER D, et al. Degradation of ciprofloxacin using UV-based advanced removal processes: Comparison of persulfate-based advanced oxidation and sulfite-based advanced reduction processes [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 764: 144510.
- [106] ENTEZARI M, GODINI H, SHEIKHMOHAMMADI A, et al. Enhanced degradation of polychlorinated biphenyls with simultaneous usage of reductive and oxidative agents over UV/sulfite/ TiO_2 process as a new approach of advanced oxidation/reduction processes [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100983.
- [107] 罗涛. 能量辅助活化亚硫酸盐氧化水中As(III)[D]. 武汉: 武汉大学, 2020.
LUO T. Energy-assisted sulfite activation for As(III) oxidation in water[D]. Wuhan: Wuhan University, 2020 (in Chinese).
- [108] JIA L X, PEI X W, YANG F. Electrolysis-assisted Mn(II)/sulfite process for organic contaminant degradation at near-neutral pH [J]. *Water*, 2019, 11(8): 1608.
- [109] LUO T, XU J, LI J J, et al. Strengthening arsenite oxidation in water using metal-free ultrasonic activation of sulfite [J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130860.
- [110] LUO T, WANG H, CHEN L, et al. Visible light-driven oxidation of arsenite, sulfite and thiazine dyes: A new strategy for using waste to treat waste [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 280: 124374.
- [111] SHEIKHMOHAMMADI A, ASGARI E, HASHEMZADEH B. Photo-catalytic degradation of ciprofloxacin by UV/ ZnO/SO_3 process: Performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption and total cost of system [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2023, 103(17): 1-15.

- [112] RASOULZADEH H, SHEIKHMOHAMMADI A, ASGARI E. Efficient destruction of metronidazole and ofloxacin antibiotics in the aqueous solutions by a new advanced oxidation process based on sulphite[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2023,103(18): 1-20.
- [113] RASOULZADEH H, ALINEJAD A, SHEIKHMOHAMMADI A. Improvement of Floxin photocatalytic degradability in the presence of sulfite: Performance, kinetic, degradation pathway, energy consumption and total cost of system[J]. *International Journal of Environmental Health Research*, 2022,32(12): 1-17.
- [114] CHU Y Y, XU L J, GAN L, et al. Efficient destruction of emerging contaminants in water by UV/S(IV) process with natural reoxygenation: Effect of pH on reactive species [J]. *Water Res*, 2021, 198: 117143.
- [115] 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.
- [116] LI G, JIN Y X, YAN Y P, et al. The alkaline photo-sulfite system triggers Fe(IV/V) generation at hematite surfaces [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126124.
- [117] LEI D S, XUE J Q, BI Q, et al. Visible-light activation of sulfite by ZnFe₂O₄@PANI photocatalyst for As(III) removal: The role of radicals and Fe(IV) [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 578: 151940.
- [118] LUO T, PENG Y, CHEN L, et al. Metal-free electro-activated sulfite process for As(III) oxidation in water using graphite electrodes [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(16): 10261-10269.
- [119] YU Y T, LI S Q, PENG X Z, et al. Efficient oxidation of bisphenol A with oxysulfur radicals generated by iron-catalyzed autoxidation of sulfite at circumneutral pH under UV irradiation [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2016, 14(4): 527-532.
- [120] PAN C W, GAO Q Y, STANBURY D M. Kinetics of the benzaldehyde-inhibited oxidation of sulfite by chlorine dioxide [J]. *Inorg Chem*, 2016, 55(1): 366-370.
- [121] BULMAN D M, MEZYK S P, REMUCAL C K. The impact of pH and irradiation wavelength on the production of reactive oxidants during chlorine photolysis [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(8): 4450-4459.
- [122] GUO K H, WU Z H, SHANG C, et al. Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(18): 10431-10439.
- [123] SUN P Z, TYREE C, HUANG C H. Inactivation of *Escherichia coli*, *Bacteriophage MS2*, and *Bacillus spores* under UV/H₂O₂ and UV/peroxydisulfate advanced disinfection conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(8): 4448-4458.
- [124] LUTZE H V, BIRCHER S, RAPP I, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(3): 1673-1680.
- [125] LUTZE H V, KERLIN N, SCHMIDT T C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate [J]. *Water Res*, 2015, 72: 349-360.
- [126] DOGLIOTTI L, HAYON E. Flash photolysis of per[oxidi]sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1967, 71(8): 2511-2516.
- [127] YANG Y, JIANG J, LU X L, et al. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: A novel advanced oxidation process [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(12): 7330-7339.