

王 杰,马梦杰,谢鹏飞,等.CoFe₂O₄@MoS₂活化 PMS 降解环丙沙星的产物及毒性分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2865-2874.

Wang J, Ma M J, Xie P F, et al. Degradation products and toxicity analysis of ciprofloxacin by activation of peroxymonosulfate using CoFe₂O₄@MoS₂ [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2865-2874.

CoFe₂O₄@MoS₂ 活化 PMS 降解环丙沙星的产物及毒性分析

王 杰,马梦杰,谢鹏飞,章慧娟* (安徽工业大学能源与环境学院,安徽 马鞍山 243002)

摘要: 利用实验室制备的 CoFe₂O₄@MoS₂ 活化过一硫酸氢盐(PMS)降解水中的环丙沙星(CIP),SEM 及 XRD 的表征结果证明了 CoFe₂O₄@MoS₂ 的成功制备.降解结果表明,CoFe₂O₄@MoS₂/PMS 体系中 CIP 的去除率在 120min 达到 74.38%,高于单独的 CoFe₂O₄@MoS₂ 以及 PMS 体系之和,证实了 CoFe₂O₄@MoS₂ 对 PMS 的活化能力.淬灭实验结果表明 CoFe₂O₄@MoS₂/PMS 体系中的主要的氧化活性物种为[•]OH、SO₄^{•-}以及¹O₂,且 SO₄^{•-}和¹O₂ 对 CIP 的降解起主要作用.通过密度泛函理论并结合 HPLC 分析,得到 8 种可能的中间产物并提出了 CIP 可能的两种降解途径.T.E.S.T 程序对降解产物的环境风险的评价预测结果显示,和母体相比,大部分产物的急性毒性降低、致突变性减弱、生物累积性和发育毒性降低,生态毒性明显降低.此外,4 次循环后 CoFe₂O₄@MoS₂/PMS 体系对 CIP 的去除率仍能达到 60.04%,且 XRD 结果显示反应前后催化剂的晶体结构变化不明显,说明了催化剂的高效稳定性.

关键词: CoFe₂O₄@MoS₂; 活化过一硫酸氢盐(PMS); 环丙沙星; 降解产物; 毒性分析

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)05-2865-10

Degradation products and toxicity analysis of ciprofloxacin by activation of peroxymonosulfate using CoFe₂O₄@MoS₂.

WANG Jie, MA Meng-jie, XIE Peng-fei, ZHANG Hui-juan* (1.School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2865-2874

Abstract: CoFe₂O₄@MoS₂ was prepared by the hydrothermal method and used to activate permonosulfate (PMS) for the degradation of ciprofloxacin (CIP) in water. The successful preparation of CoFe₂O₄@MoS₂ was confirmed by the characterization results obtained from SEM and XRD. Degradation results showed that the removal rate of CIP in the CoFe₂O₄@MoS₂/PMS system can reached 74.38% in 120minutes, which is higher than the sum of the individual CoFe₂O₄@MoS₂ and PMS systems, verifying the activation ability of CoFe₂O₄@MoS₂ on PMS. The quenching experiment results indicated that the main oxidative active species in the system are [•]OH, SO₄^{•-} and ¹O₂, with SO₄^{•-} and ¹O₂ playing a major role in the degradation of CIP. Based on density functional theory combined with HPLC analysis, eight possible products were obtained and two possible degradation pathways of CIP were proposed. The environmental risks of the degradation products were evaluated and predicted using the TEST program, and it was shown that, compared with the parent compound, most products exhibited reduced acute toxicity, weakened mutagenicity, decreased bioaccumulation and developmental toxicity, and significantly lower ecotoxicity. Additionally, the CIP removal rate of the CoFe₂O₄@MoS₂/PMS system can still reached 60.04% after four cycles, and the XRD results demonstrated that the crystal structure of the catalyst did not undergo significant changes before and after the reaction, indicating the high efficiency and stability of the catalyst.

Key words: CoFe₂O₄@MoS₂; PMS; ciprofloxacin; degradation products; toxic analyst

作为一种广泛使用的氟喹诺酮类抗生素,环丙沙星在水中的残留甚至能达到毫克升级别,其难降解和生态毒性会增加细菌耐药性,影响生态平衡^[1-3],开发高效的抗生素处理技术已迫在眉睫^[4].基于过硫酸盐活化的高级氧化技术,由于其高的氧化还原电位、长的半衰期和更广的 pH 值应用范围等优点^[5-8],被认为是处理难降解有机物废水的良好选择^[9].过一硫酸氢盐(PMS)稳定性强,可以被紫外^[10]、热^[11]、超声^[12]和过渡金属^[13]等多种方法活化,选择高效经济的活化方式是过硫酸盐高级氧化技术用

于污染物高效降解的关键^[14].

在多种活化方式中,过渡金属如钴、铁、铜、锰等活化 PMS 由于其高效经济性备受关注,但是均相活化技术中所需离子含量高、难以回收以及 pH 值依赖性强等问题,会限制该技术的推广应用^[15-17].非均相活化技术能有效的改善这些不足,利用非均相催化剂活化 PMS 技术得到广泛研究^[18].CoFe₂O₄ 是

收稿日期: 2024-10-23

基金项目: 安徽省高校自然科学基金项目(KJ2021A0383)

* 责任作者, 讲师, huangongzhj@ahut.edu.cn

典型的双金属尖晶石晶体^[19],具有高催化活性、相对低毒性和良好的分离回收性能.研究表明,CoFe₂O₄作为高效的 PMS 活化剂,已成功应用于降解水体中的 ATZ、罗丹明 B 等有机污染物,展现出优异的去除效果,凸显了其在有机污染物削减控制领域的巨大应用潜力^[20-22].

但 CoFe₂O₄ 自身金属再生速度慢且 CoFe₂O₄ 易发生团聚,都会影响其催化活性,可以考虑将 CoFe₂O₄ 进行负载从而减弱其团聚性.二硫化钼(MoS₂)具有丰富的活性位点和较高的电子迁移率^[23].在解决粒子团聚的同时,可以利用 MoS₂ 中 S 的还原性,暴露 Mo 活性位点,加快 PMS 的活化.Wang 等^[24]构建了 MoS₂/CoFe₂O₄ 材料并利用其活化 PMS 降解水中的诺氟沙星,结果表明,复合材料的性能远超单体.有研究则进一步表明,Mo(IV)可以加快体系中 Fe(III)/Fe(II) 的循环从而使得 CoFe₂O₄@MoS₂/PMS 体系高效降解多种有机污染物^[25].尽管 CoFe₂O₄@MoS₂ 活化 PMS 体系在去除污染物方面效果显著,但具体的降解过程尤其是产生的中间产物存在的环境风险仍然不明确,有必要对其进行研究.

基于此,本文在实验室通过水热法制备合成了 CoFe₂O₄@MoS₂ 并将其作为活化剂用于过一硫酸氢盐活化降解环丙沙星,主要研究 CoFe₂O₄@MoS₂ 活化 PMS 降解环丙沙星的产物及其环境风险.在考察 CoFe₂O₄@MoS₂ 活化 PMS 对 CIP 去除率的基础之上,通过淬灭反应研究体系中的主要氧化活性物种.通过 DFT 模拟结合 LC-MS 分析研究降解过程中的中间产物,重点对降解中间产物进行鉴定、分析以及毒性评估,揭示潜在的毒性效应.本文有助于更全面地了解抗生素类药物在水体中的降解过程,能为制定有效的水处理策略和环境保护政策提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

紫外可见分光光度计(L6S);高分辨液质联用仪(LC-MS,Agilent 1290UPLC 和 Agilent Q-TOF 6550 质谱仪);钼酸钠(Na₂MoO₄·2H₂O);硫脲(CH₄N₂S);纳米铁酸钴(CoFe₂O₄);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB);过硫酸氢钾复合盐(PMS);过硫酸钠(PDS);30%过

氧化氢(H₂O₂);盐酸环丙沙星(CIP);无水乙醇(EtOH);叔丁醇(TBA);甲醇(MeOH);糠醇(FFA);所有试剂均为分析纯,购置于国药集团化学试剂有限公司,用水为超纯水.

1.2 CoFe₂O₄@MoS₂ 的制备

用天平称 0.242g 钼酸钠和 0.304g 硫脲溶于 50mL 超纯水与乙醇的混合溶液,并超声 30min 得到溶液 A;然后将 0.468g 纳米铁酸钴粉末溶于 A 并超声 1h;再往上述混合物中加入 0.3g 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),放至恒震荡箱中震荡 2h;最后将混合物移至 100mL 反应釜内衬中,设置反应温度 200 °C,加热时长 16h,待反应结束后,将样品离心、洗涤和干燥得到复合材料 CoFe₂O₄@MoS₂.

1.3 催化降解实验

在容量瓶中配制 100mL 浓度为 50mg/L 的 CIP 溶液,随后转移至 150mL 锥形瓶中准备开始反应,之后加入适量 CoFe₂O₄@MoS₂ 和 PMS 启动反应.在预设的时间点,迅速取出适量的溶液,并通过 0.45μm 滤膜进行过滤.在滤液中加入 1~2 滴无水乙醇,然后,利用紫外-可见分光光度计在 275nm 波长下测定 CIP 的吸光度.为确保实验数据的可靠性,每个测样点进行 3 组平行实验,并最终取平均值作为最终结果.利用甲醇、叔丁醇以及糠醇进行淬灭实验并通过反应速率 *k* 值对氧化活性物种的贡献度进行计算.

1.4 降解产物分析

利用 LC-MS 对 CIP 的降解中间产物进行测定,操作条件为:柱温为 40 °C;流动相为 0.1%甲酸水溶液和 0.1%甲醇溶液;流速为 0.3mL/min,进样量为 5μL;电喷雾电离源工作为正模式(EIS+);质谱数据采集范围为 *m/z* 50~500.用 Qualitative Navigator B.08.00 软件对 LC-MS 数据结果进行分析.

1.5 密度泛函理论计算

采用 B3LYP 泛函与 6-31G(d,p)的 Gaussian 16 软件对环丙沙星(CIP)分子进行几何优化和振动分析,随后选择相同的条件进行单点能计算,并绘制 CIP 分子的静电势(ESP).除了要计算 CIP 分子电荷密度为最稳态分子时的单点能,还要计算电荷密度为 N+1 和 N-1 电子态的单点能.随后将所得到的单点能数据文件导入 Multiwfn 波函数分析软件,得到所需要的最低空轨道的能量值

(HOMO)、最高占有轨道的能量值(LUMO)以及 Fukui 函数等分子描述符数据.通过 GaussView 6.0 软件对 CIP 分子的 HOMO 和 LUMO 进行绘制.

1.6 产物毒性分析预测

毒性评估软件工具(T.E.S.T.)由美国环境保护署开发,能够使用定量结构活性关系(QSAR)方法估计

化学品的毒性,预测结果与实测结果保持大体一致,具有较好的准确性^[26-27].采用 T.E.S.T.对 CIP 及其降解中间体的急性毒性、致突变性、生物累积性和发育毒性进行评估.

2 结果与分析

2.1 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 的表征

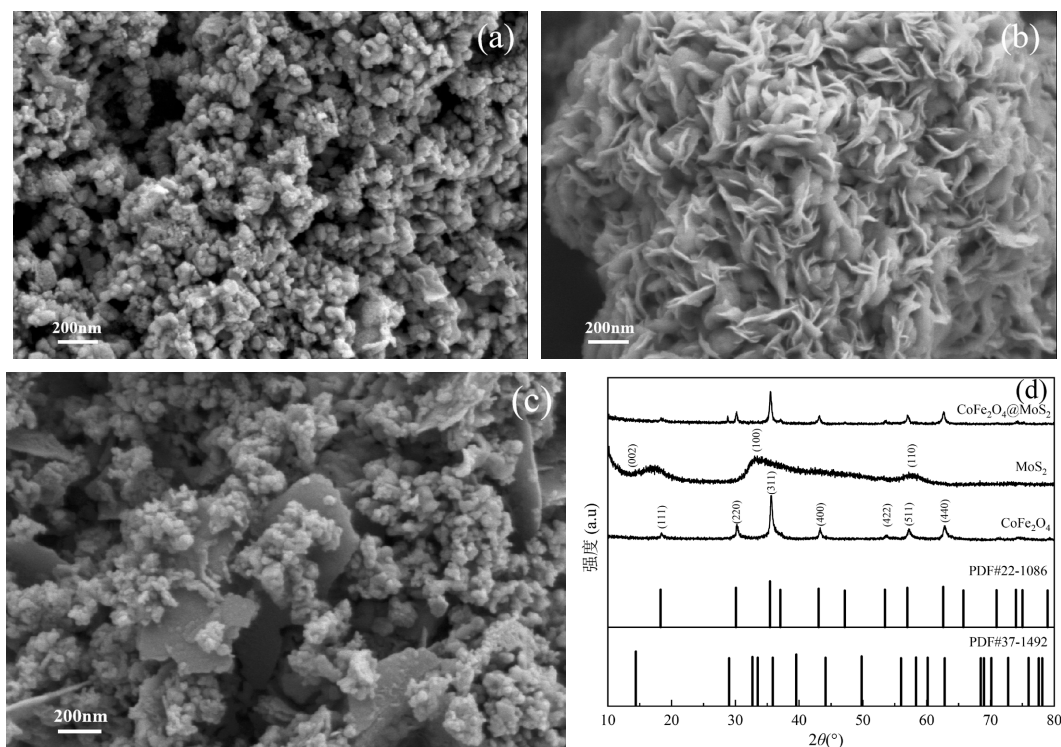


图 1 CoFe_2O_4 、 MoS_2 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 的(a~c)SEM 图;(d)XRD 图

Fig.1 (a~c) SEM images of CoFe_2O_4 、 MoS_2 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$, (d) XRD of CoFe_2O_4 、 MoS_2 and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$

图 1(a~c)为合成材料的 SEM 图.由图 1(a)可知, CoFe_2O_4 有着均一的球形结构,但由于磁性而聚集成团聚体,其尺寸为纳米级别.图 1(b)是通过水热法合成的 MoS_2 可以看出是由纳米片组成的花状形貌,颗粒粒径约为 $0.5\sim 1\mu\text{m}$.图 1(c)是 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 复合材料的 SEM 图,由图可以看出该样品呈现了不规则团聚,其主体由片状结构组成,与二硫化钼片状结构的特征相符,且 CoFe_2O_4 纳米颗粒沉积在 MoS_2 上.进一步的通过 XRD 对 MoS_2 、 CoFe_2O_4 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 的晶体结构及相组成进行研究,结果如图 1(d)所示. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 在 $2\theta=18.29^\circ$ 、 30.08° 、 35.44° 、 43.06° 、 56.97° 和 62.58° 处出现衍射峰,分别属于 CoFe_2O_4 (PDF#22-1086)的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面^[28],而在 58.33°

处的衍射峰则属于 MoS_2 (PDF#37-1492)的(110)晶面^[29],说明 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 的成功制备.复合材料的 MoS_2 衍射峰不明显,可能是因为复合材料中 MoS_2 添加量较少($\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{MoS}_2$ 物质的量比为 2:1)且水热法制备的二维 MoS_2 的结晶度较低.

2.2 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 的催化性能

为了评估 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 的催化性能,以 CIP 为目标污染物,考察了不同体系中 CIP 的去除.实验条件为:CIP 浓度为 50mg/L ,催化剂含量为 0.3g/L ,氧化剂和 CIP 的物质的量之比为 10:1,结果如图 2 所示.由图 2(a)可知,单独的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 对 CIP 去除率为 17.2%,说明催化剂对于 CIP 有一定的吸附能力,这与 Liu 等^[30]的研究结果一致.在不添加催化剂的情况下,单独的 PMS 能使 CIP 在 120min 的去除率达

到 38.21%, 反应速率常数为 $k=0.0039\text{min}^{-1}$ (图 2b), 说明 PMS 本身有一定的氧化能力, 这是由于 PMS 可自分解产生少量的 $^1\text{O}_2$ 并氧化 CIP, Feng 等^[31] 的研究表明氟喹诺酮类可以通过非自由基途径氧化降解也证实了这一点. 当 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 作为催化剂活化 PMS 时, 体系对 CIP 的去除率为 74.38%, 反应速率常数 k 为 0.0102min^{-1} , 复合体系对 CIP 降解率和 k 值高于单一体系之和 (55.41% , 0.0055min^{-1}), 说明催化剂对 PMS 具有活化能力. 而 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系中 CIP 的去除率仅为 55.95%, 说明了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 中 MoS_2 引入对催化剂的协同促进作用. 进一步的比较了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 对于 H_2O_2 以及 PDS 的活化能力, 结果发现, 120min 后两体系对 CIP 的去除率分别为 30.32% 和 20.79%, k 值分别为 0.0019 和 0.0030min^{-1} , 均小于活化 PMS 体系, 体现了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 活化 PMS 的优越性.

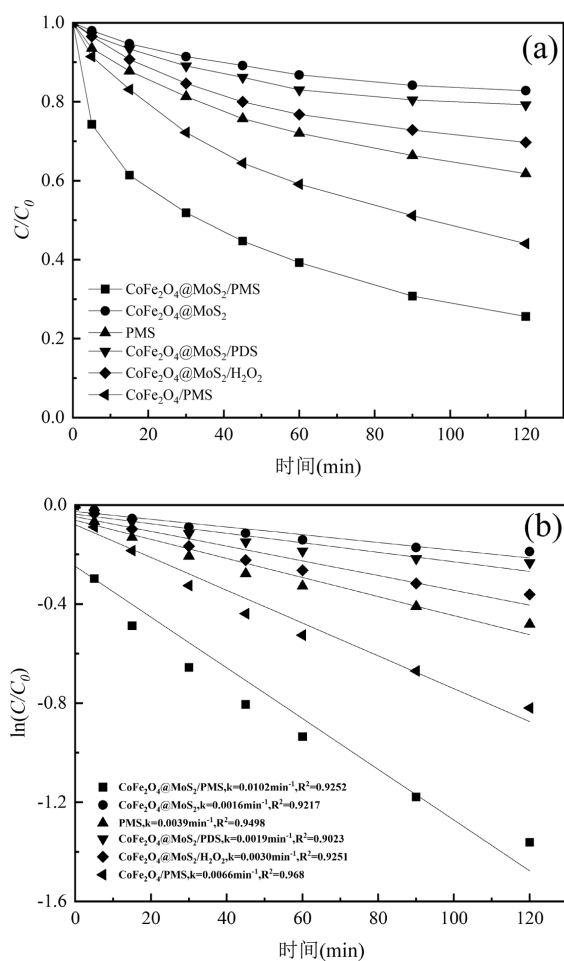


图2 (a)不同体系中CIP的去除和(b)对应的伪一级动力学拟合
Fig.2 (a) CIP removal in different systems and (b) the corresponding fitting plots of pseudo-first-order kinetics

2.3 淬灭实验

硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$)和羟基自由基($^{\bullet}\text{OH}$)是活化 PMS 体系中经常存在的氧化活性物质. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $^{\bullet}\text{OH}$ 与叔丁醇(TBA)的反应速率分别为 $(4\sim 9.1)\times 10^5\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 和 $(1.2\sim 2.8)\times 10^9\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$. 而与甲醇(MeOH)的反应速率分别是 $9.7\times 10^8\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 和 $1.0\times 10^7\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, 相差不大^[32]. 因此, 采用 MeOH 和 (TBA) 作为淬灭剂来分析 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $^{\bullet}\text{OH}$ 的存在情况^[33], 淬灭实验结果如图 3(a) 所示. 当 n (MeOH 或 TBA)/ n (PMS)=200 时, CIP 的降解率由 74.38% 分别降低至 41.92%、68.2%, 反应速率常数则由 0.0138min^{-1} 降至 0.0053min^{-1} 及 0.0120min^{-1} , MeOH 对降解的抑制为 32.46%, 而 TBA 仅为 6.18%, MeOH 对 CIP 降解抑制高于 TBA, 说明体系中同时存在 $^{\bullet}\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 两种自由基, 并且通过公式 $R_{\text{自由基}}=k_{\text{自由基}}/k_{\text{总}}$, $k_{\text{自由基}}=k_{\text{总}}-k_{\text{淬灭剂}}$ ^[34], 计算得到 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 及 $^{\bullet}\text{OH}$ 对 CIP 去除的贡献度分别为 48.55% 及 13.04%, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 的贡献度大于 $^{\bullet}\text{OH}$.

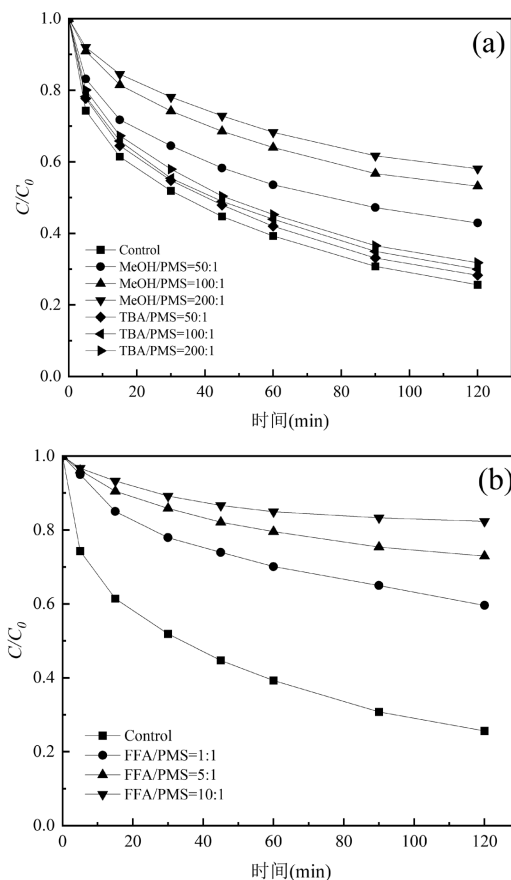


图3 淬灭剂(a)MeOH和TBA及(b)FFA对CIP去除的影响
Fig.3 Effect of scavengers (a) MeOH and TBA, (b) FFA on the CIP removal

研究表明,除自由基外,PMS 活化体系中还有可能产生非自由基(¹O₂)参与降解污染物^[35].为了验证¹O₂的作用,利用糠醇(FFA)作为¹O₂的淬灭剂进行了淬灭实验^[36].由图 3(b)可知,当 $n(\text{FFA})/n(\text{PMS})=10$ 时,CIP 的降解率由 74.38%降低至 17.7%,FFA 对降解率抑制为 56.68%,说明体系中存在¹O₂.通过扣除[•]OH 和 SO₄^{•-}的贡献,得到¹O₂对 CIP 去除的贡献达到 38.41%,说明¹O₂在 CoFe₂O₄@MoS₂/PMS 降解 CIP 体系起着重要作用.

2.4 降解产物分析

为探究 CoFe₂O₄@MoS₂/PMS 体系降解 CIP 的机理,推断 CIP 分子可能的反应位点,需要结合 DFT 模拟对 CIP 分子进行几何优化和振动分析.基于前线轨道理论、范德华静电势(ESP)和 Fukui 函数分析 CIP 在降解反应中可能会优先受到攻击的键位,为分析其降解路径提供理论支撑.优化后的 CIP 分子结

构如图 4(a)所示.

最高被占据分子轨道(HOMO)和最低未被占据分子轨道(LUMO)称为前沿分子轨道(FMOs)^[37],HOMO 和 LUMO 可以描述有机污染物分子在反应过程中容易丢失或获得电子的位置^[38-39].HOMO 和 LUMO 之间的能量差(ΔE_{gap})用于确定去除或添加电子的反应性和稳定性,CIP 对应的 ΔE_{gap} 为 4.09eV,HOMO 和 LUMO 图如 4 (b~c)所示.CIP 的 HOMO 主要分布在哌嗪环与 F 原子上.因此,哌嗪环很容易被具有亲电性的物质攻击,而 LUMO 主要分布在易被亲核物质攻击的喹诺酮类环上.CIP 的静电势面(ESP)图如图 4(d)所示.ESP 的红色区域(正)在羧基和碳基的 30O、32O 和 33O 位点显示较高的电子密度,蓝色区域(负)在哌嗪环显示较低电子密度.ESP 结果表明,羧基和碳基位点可能会受到亲电物质的攻击.

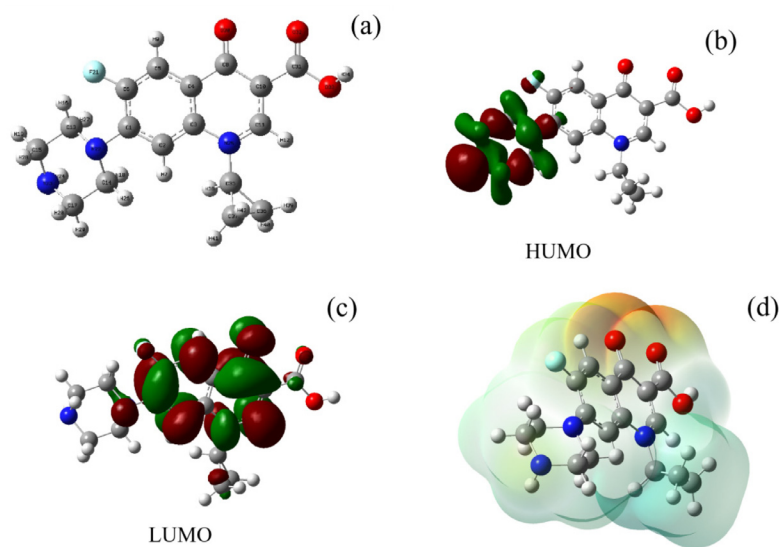


图 4 CIP(a)分子优化结构、(b~c)HOMO 和 LUMO 分布和(d)静电势面图

Fig.4 (a)molecular optimization structure,(b~c)HOMO and LUMO distributions, (d)and electrostatic potential of CIP

HOMO 和 LUMO 不能定量描述原子的反应性,基于 CIP 分子的自然布居分析(NPA),利用福井函数预测可能的反应位点.Fukui 函数分别对应 3 种不同的反应类型:亲核反应(f_A^+)、亲电反应(f_A^-)、自由基反应(f_A^0). Δf_A 定义为 $f_A^+ - f_A^-$,如果 Δf_A 为正,则该位点可能有利于进行亲核攻击,而如果 Δf_A 为负,则该位点可能有利于进行亲电子攻击.根据 CIP 结构优化后的结果,带入简缩福井函数公式,计算结果如表 1 所示.

表 1 自然布居分析和 CIP 的福井函数

Table 1 Natural population analysis and Fukui function of CIP

原子	$q(N)$	$q(N+1)$	$q(N-1)$	f^-	f^+	f^0	Δf
1(C)	0.0404	-0.0003	0.061	0.0207	0.0406	0.0307	0.0199
2(C)	-0.0806	-0.1321	-0.0618	0.0188	0.0514	0.0351	0.0326
3(C)	0.0429	0.0327	0.0671	0.0242	0.0102	0.0172	-0.014
4(C)	-0.0317	-0.037	0.0189	0.0506	0.0053	0.0279	-0.0453
5(C)	-0.0387	-0.0935	-0.0154	0.0233	0.0548	0.0391	0.0315
6(C)	0.0827	0.0402	0.1292	0.0465	0.0425	0.0445	-0.004
7(H)	0.0339	0.0122	0.0472	0.0134	0.0217	0.0175	0.0083

续表 1

原子	$q(N)$	$q(N+1)$	$q(N-1)$	f^-	f^+	f^0	Δf
8(C)	0.1085	0.0611	0.131	0.0225	0.0475	0.035	0.025
9(H)	0.0636	0.0367	0.0829	0.0193	0.0269	0.0231	0.0076
10(C)	-0.0608	-0.1001	-0.0243	0.0366	0.0393	0.0379	0.0027
11(C)	0.04	-0.0738	0.061	0.021	0.1138	0.0674	0.0928
12(H)	0.0555	0.0149	0.072	0.0165	0.0406	0.0286	0.0241
13(C)	-0.0131	-0.0189	0.0029	0.016	0.0058	0.0109	-0.0102
14(C)	-0.0106	-0.0142	0.005	0.0156	0.0036	0.0096	-0.012
15(C)	-0.0082	-0.0145	0.0058	0.014	0.0063	0.0102	-0.0077
16(H)	0.0394	0.0356	0.0521	0.0126	0.0039	0.0082	-0.0087
17(C)	-0.0085	-0.015	0.0063	0.0148	0.0064	0.0106	-0.0084
18(H)	0.0161	0.008	0.041	0.0249	0.0081	0.0165	-0.0168
19(H)	0.0399	0.0273	0.0614	0.0215	0.0126	0.0171	-0.0089
20(H)	0.0373	0.0299	0.053	0.0157	0.0074	0.0116	-0.0083
21(F)	-0.1024	-0.1363	-0.0633	0.0391	0.0339	0.0365	-0.0052
22(N)	-0.0784	-0.0931	-0.0084	0.07	0.0147	0.0424	-0.0553
23(N)	-0.1716	-0.1838	-0.1109	0.0606	0.0122	0.0364	-0.0484
24(H)	0.0941	0.0873	0.1154	0.0213	0.0068	0.0141	-0.0145
25(N)	0.0025	-0.0306	0.0326	0.0301	0.0331	0.0316	0.003
26(H)	0.0393	0.037	0.0536	0.0143	0.0023	0.0083	-0.012
27(H)	0.0161	0.0055	0.0421	0.0259	0.0107	0.0183	-0.0152
28(H)	0.0383	0.0314	0.0536	0.0153	0.0069	0.0111	-0.0084
29(H)	0.0373	0.0254	0.0593	0.022	0.012	0.017	-0.01
30(O)	-0.2788	-0.3595	-0.177	0.1018	0.0807	0.0912	-0.0211
31(C)	0.1941	0.1625	0.2053	0.0112	0.0316	0.0214	0.0204
32(O)	-0.2741	-0.3346	-0.2403	0.0339	0.0605	0.0472	0.0266
33(O)	-0.2005	-0.2229	-0.1832	0.0173	0.0224	0.0198	0.0051
34(H)	0.1824	0.1561	0.1996	0.0172	0.0263	0.0217	0.0091
35(C)	0.0214	0.0216	0.0216	0.0002	-0.0002	0	-0.0004
36(C)	-0.0598	-0.0739	-0.0453	0.0146	0.0141	0.0143	-0.0005
37(C)	-0.065	-0.0791	-0.0559	0.0091	0.0141	0.0116	0.005
38(H)	0.0492	0.0319	0.0598	0.0107	0.0172	0.0139	0.0065
39(H)	0.054	0.0457	0.0625	0.0085	0.0084	0.0084	-0.0001
40(H)	0.0531	0.0345	0.0679	0.0149	0.0185	0.0167	0.0036
41(H)	0.0487	0.0311	0.0584	0.0096	0.0177	0.0137	0.0081
42(H)	0.0523	0.0449	0.0562	0.0039	0.0074	0.0057	0.0035

2.3 节研究表明,在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2/\text{PMS}$ 体系中,存在自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$)和非自由基($^1\text{O}_2$),如表 1 所示,CIP 中的 30O($f^0=0.0912$)、11C($f^0=0.0674$)、32O($f^0=0.0472$)具有较高的 f^0 ,是自由基攻击的极端活跃部位.CIP 中的 30O($f^0=0.1018$)、22N($f^0=0.07$)、23N($f^0=0.0606$)具有较高的 f ,是非自由基亲电物种($^1\text{O}_2$)攻击的部位^[40].值得注意的是,尽管 30O 的具有很高的 f 和 f^0 值,但由于饱和部位和空间位阻而不能被攻击^[41],类似的还有 6C($f^0=0.0465$, $f^0=0.0445$)和 10C($f^0=0.0366$, $f^0=0.0379$).

进一步的通过 LC-MS 对降解过程的中间产物进行了鉴别.除了母体 CIP 之外还检测到了 8 种可能的产物(表 2).

表 2 LC-MS 检测到的代谢产物

Table 2 Products detected by LC-MS

物质	m/z	分子式	结构式
CIP	332	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_5$	
P1	362	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{FN}_3\text{O}_5$	
P2	334	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FN}_3\text{O}_4$	
P3	263	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}_3$	
P4	245	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	
P5	362	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_6$	
P6	360	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_6$	
P7	304	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4$	
P8	229	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$	

结合鉴定的中间体和 DFT 计算,提出了两种可能的 CIP 降解路径(图 5).CIP 上官能团的氧化顺序为哌嗪环>苯并环>吡啶环^[42-43].途径一为常见的哌嗪环裂解,CIP 分子中哌嗪环上的 N 原子被以 $^1\text{O}_2$ 和

SO₄^{•-}为主的 ROS 攻击,氧化生成 P1(*m/z*=362),然后该双醛衍生物继续受到多种 ROS 的攻击,从而失去一个醛基,形成 P2(*m/z*=334);P2 上的醛基被进一步氧化和去除,形成 P3(*m/z*=263),P3 可以通过脱氟形成 P4(*m/z*=245).途径二是在活性氧的作用下,CIP 分子结构上的 F 原子被-OH 基团取代,形成 P5(*m/z*=362);P5 通过哌嗪环的开环氧化为 P6(*m/z*=360);P6 中的醛基在活性物质的攻击下分解,形成 P7(*m/z*=304);P7 脱去氨基(-NH₂)生成 P8(*m/z*=229). CIP 降解的中间产物会在活性物质的持续攻击下,通过开环反应分解为小分子有机物,直到矿化为二氧化碳和水.

2.5 产物毒性分析

为进一步了解 CIP 以及中间产物的毒性变化,采用 T.E.S.T.(Toxicity Estimation Software Tool)毒性预测模型对 CIP 及中间代谢产物的急性毒性、致突变性、生物累积性和发育毒性进行评估,本研究中急

性毒性预测终点分别为大型蚤 LC₅₀、鼠伤寒沙门氏杆菌回复突变实验,生物富集因子和发育毒性,相应的预测结果如表 3 及图 6 所示.

表 3 T.E.S.T.预测模型中 CIP 及中间产物的大型蚤 LC₅₀、致突变性、生物累积因子和发育毒性的值

Table 3 Values of the LC₅₀ of daphnia magna, mutagenicity, bioconcentration factor and developmental toxicity of CIP and its degradation intermediates predicted by T.E.S.T.

物质	急性毒性	致突变性	生物累积因子	发育毒性
CIP	2.84	0.62	10.95	1.09
P1	58.86	0.58	1.54	1.22
P2	15.03	0.39	4.96	1.21
P3	0.81	0.48	7.6	1.06
P4	1.78	0.36	3.14	1.04
P5	10.24	0.35	1.55	0.56
P6	56.10	0.52	0.84	0.89
P7	9.73	0.34	1.43	0.96
P8	3.04	0.49	27.74	0.81

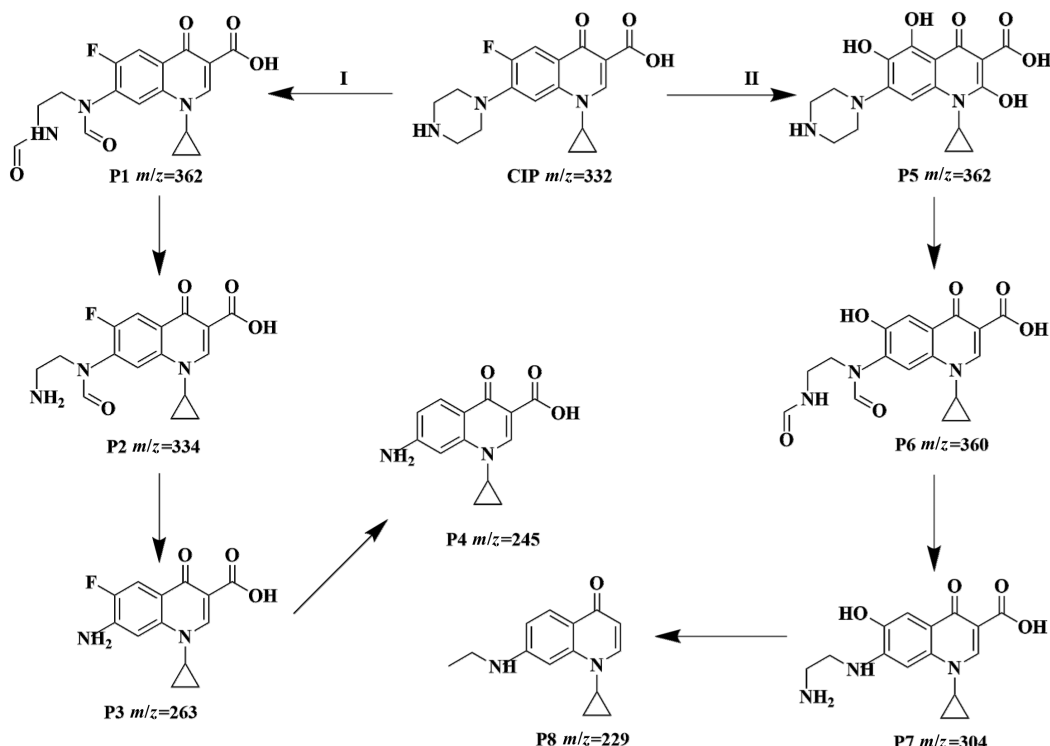


图 5 CoFe₂O₄@MoS₂/PMS 体系中 CIP 可能的降解路径

Fig.5 Possible degradation paths of CIP in the CoFe₂O₄@MoS₂/PMS system

性降低,结合图 6(a)可知,虽然大部分的中间产物的 LC₅₀ 值升高、毒性降低,但是仍有 4 种产物的 LC₅₀ 值落在有毒区间,被定义为“有毒的”,值得关注的是 P3、P4 这两种代谢产物,毒性强于母体 CIP,这可能与它们的苯胺结构有关系,但这需要进一步的研究

LC₅₀(D.magna 48-hr)值是 48h 导致 50%大型蚤死亡的水中试验化学物质浓度,值越低代表急性毒性越强^[44].由表 3 的 LC₅₀(D.magna 48-hr)可知,和母体 CIP 相比,P1、P2、P5、P6、P7、P8 的 LC₅₀ 值均增加,说明经过降解后这些中间产物的急性毒

证实.和 CIP 相比,8 种代谢产物的致突变性的值全部降低,说明经过降解代谢产物的致突变性降低.而致突变性值 ≥ 0.5 ,被定义为有致突变性,结合图 6(b)可知,大部分产物的降解中间体的致突变性值低于 0.5,均表现出“致突变阴性”,CIP 致突变性值为 0.62,具有致突变性,仍有两种产物 P1(0.58)、P6(0.52)的值高于 0.5,落在“致突变阳性”区域,表现出致突变性.生物富集因子,是有机化合物在生物体内的生物富集作用的大小.由表 3 可知,大部分的代谢产物的生物富集因子的数值降低,结合图 6(c)的结果显示只有 P8(27.74)的生物富集指数高于 CIP(10.95),这

意味着大多数中间体不易在生物体内积累.发育毒性指的是某些化合物具有干扰核酸翻译和表达功能从而影响个体生长发育过程.由表 3 可知,和 CIP 相比,大部分中间产物的发育毒性值均降低,结合图 6(d)的结果,表明 6 种中间产物的发育毒性均比 CIP 要低,需要重点关注 P1 和 P2 的发育毒性值.基于对四种指标的分析结果可知,CIP 经过 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2/\text{PMS}$ 体系降解后,水中的 CIP 降解产物的生态毒性显著下降,但是仍有一些 CIP 降解的中间产物具有较高的环境风险,需要对这些降解产物进行重点考虑.

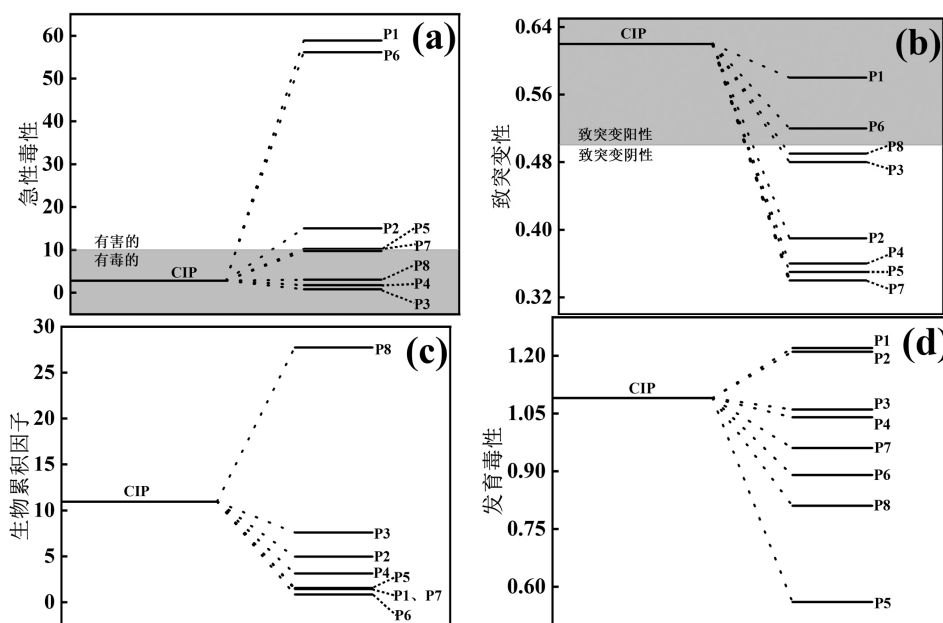


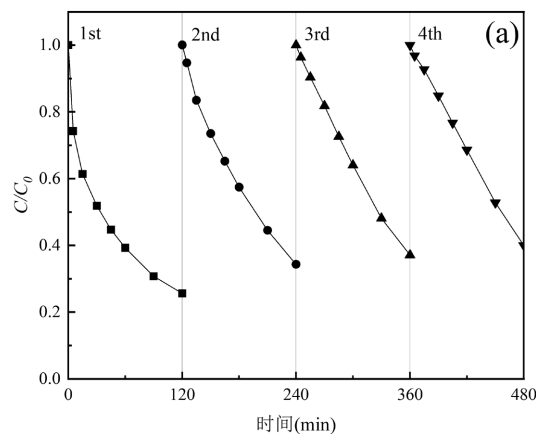
图 6 CIP 及降解中间体的 (a) 急性毒性、(b)致突变性、(c)生物累积因子和(d)发育毒性

Fig.6 (a) Acute toxicity, (b) mutagenicity, (c) bioconcentration factor and (d) developmental toxicity of CIP and degradation intermediates in the $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2/\text{PMS}$ system

2.6 循环实验

催化剂的稳定性是评估其实际应用的重要指标.为了考察实验室制备的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 的安全稳定性,对其活化 PMS 降解 CIP 进行了循环批次实验,结果如图 7 所示.由图 7(a)可知,4 次循环实验中的 CIP 的去除率分别为 74.38%、65.69%、62.90%以及 60.04%,循环批次中 CIP 去除率的降低可能是因为 CIP 或者生成的中间产物附着在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 表面上.进一步的对反应前后的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 进行回收并利用 XRD 对其晶体结构进行了测定.由图 7(b)可知,经过四次循环后, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 的晶体结构和初始相比,并没有太大改变,说明了制备的催

化剂具有较高的稳定性.



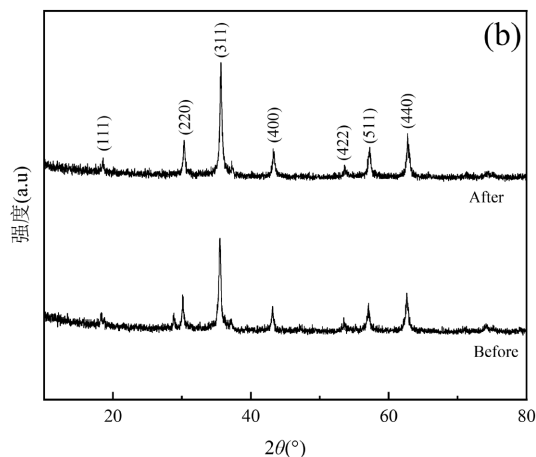


图 7 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 的(a)重复利用性和(b)反应前后的 XRD 图

Fig.7 (a) Reusability of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ and (b)XRD of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ before and after the reaction

3 结论

3.1 通过水热法成功制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$, 并利用其活化 PMS 降解水中的 CIP. 淬灭实验表明, 体系中的主要氧化活性物种为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$.

3.2 结合 LC-MS 检测和 DFT 计算, 鉴定出 8 种可能的中间产物, 推测 CIP 的降解路径包括哌嗪环开环和羟基取代反应. T.E.S.T. 模型预测结果显示, 与 CIP 本体相比, 大部分降解产物的生态毒性显著降低, 表明 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2/\text{PMS}$ 体系能有效减少 CIP 的生态风险.

3.3 循环实验证明 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 具有高效稳定性, 为 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ 活化过硫酸盐去除水中抗生素类污染物的推广应用提供了理论和数据支持.

参考文献:

- [1] 陈雅真, 胡同珂, 牛继亮, 等. F-F@FeS@5C-400 催化剂的制备及其活化过硫酸盐降解环丙沙星的性能与机理研究 [J]. 环境科学学报, 2024, 44(5): 57-68.
Chen Y Z, Hu T K, Niu J L, et al. Preparation of F-F@FeS@5C-400 catalyst and its performance and mechanism of activated persulfate degradation of ciprofloxacin [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024, 44(5): 57-68.
- [2] Zhu J F, Wang H W, Duan A B, et al. Mechanistic insight into the degradation of ciprofloxacin in water by hydroxyl radicals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 446: 130676.
- [3] Chu Y H, Chen X, Li S N, et al. Novel insights into revealing the intrinsic degradation mechanism of ciprofloxacin by *Chlorella sorokiniana*: Removal efficiency, pathways and metabolism [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 157015.
- [4] Peng X M, Yang Z H, Hu F P, et al. Mechanistic investigation of rapid catalytic degradation of tetracycline using $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ by activation of peroxydisulfate [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 287: 120525.
- [5] 余小玉, 郭家华, 孙建良. 工业废铁屑活化过硫酸盐降解水中环丙沙星的研究 [J]. 环境污染与防治, 2020, 42(8): 999-1004.
Yu X Y, Guo J H, Sun J L. Study on the degradation of ciprofloxacin in water by activated persulfate with industrial waste iron [J]. Environmental Pollution & Control, 2020, 42(8): 999-1004.
- [6] Feng Y, Wu D L, Deng Y, et al. Sulfate radical-mediated degradation of sulfadiazine by CuFe_2O_4 rhombohedral crystal-catalyzed peroxydisulfate: synergistic effects and mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50: 3119-3127.
- [7] Huang G X, Wang C Y, Yang C W, et al. Degradation of bisphenol A by peroxydisulfate catalytically activated with $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ nanospheres: synergism between Mn and Fe [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21): 12611-12618.
- [8] Hu P D, Su H R, Chen Z Y, et al. Selective degradation of organic pollutants using an efficient metal-free catalyst derived from carbonized polypyrrole via peroxydisulfate activation [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51: 11288-11296.
- [9] Zeng T, Li S Q, Hua J N, et al. Synergistically enhancing Fenton-like degradation of organics by in situ transformation from Fe_3O_4 microspheres to mesoporous Fe, N-dual doped carbon [J]. Science of the Total Environment, 2018, 645: 550-559.
- [10] Ao X W, Liu W J, Sun W J, et al. Mechanisms and toxicity evaluation of the degradation of sulfamethoxazole by MPUV/PMS process [J]. Chemosphere, 2018, 212: 365-375.
- [11] Zhang Y X, Liu H L, Dai X H, et al. The release of organic matter, nitrogen, phosphorus and heavy metals from erythromycin fermentation residue under heat-activated persulfate oxidation conditioning [J]. Science of the Total Environment, 2020, 724: 138349.
- [12] Cai C, Zhang H, Zhong X, et al. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 70-79.
- [13] 权衡, 牛琳, 时迪, 等. 负载纳米零价铁的铁碳材料制备及其降解抗生素性能研究 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(12): 2732-2747.
Quan H, Niu L, Shi D, et al. Preparation of iron-carbon materials loaded with nano zero-valent iron and their performance of degrading antibiotics [J]. Research of Environmental Sciences [J]. 2022, 35(12): 2732-2747.
- [14] 苏冰琴, 温宇涛, 林昱廷, 等. 活性碳纤维-过硫酸盐体系处理焦化废水生化出水的实验研究 [J]. 环境科学学报, 2022, 42(7): 182-195.
Su B Q, Wen N T, Lin Y T, et al. Advanced treatment of bio-treated coking wastewater with peroxydisulfate activated by activated carbon fiber system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae [14]. 2022, 42(7): 182-195.
- [15] Zhang S S, Li J, Ni Z B, et al. Core-shell structured cobalt-nickel bimetallic sulfide with dual redox cycles to activate peroxydisulfate for glyphosate removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139972.
- [16] Liu Y, Zhao Y, Wang J L, et al. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124191.
- [17] Xiao S, Zhang L N, Lian Zhou, et al. The long-term effect of Fe_3O_4 in activating persulfate to degrade refractory organic contaminants for groundwater remediation [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482: 148801.

- [18] Pan S L, Guo S R, Lu X, et al. Boosting peroxy monosulfate activation by a novel bifunctional core-shell nanoreactor $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{HZO}$ for nitrotris-methylenephosphonic acid removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023,330:122508.
- [19] Labchir N, Amaterz E, Hannour A, et al. Highly efficient nanostructured CoFe_2O_4 thin film electrodes for electrochemical degradation of rhodamine B [J]. *Water Environment Research*, 2020, 92:759-765.
- [20] Lai B, Li J, Xu M J, et al. Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe_2O_4 activated peroxy monosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,348:1012-1024.
- [21] Jia B Y, Liu D D, Chen D Q, et al. Efficient degradation of Rhodamine B in water by $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ systems: A comparative study [J]. *Chemosphere*, 2022,307:135935.
- [22] Cai C, Liu Y F, Xu R, et al. Bicarbonate enhanced heterogeneous activation of peroxy monosulfate by copper ferrite nanoparticles for the efficient degradation of refractory organic contaminants in water [J]. *Chemosphere*, 2023,312:137285.
- [23] Du M M, Yi Q Y, Ji J H, et al. Sustainable activation of peroxy monosulfate by the Mo(IV) in MoS_2 for the remediation of aromatic organic pollutants [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020,31: 2803-2808.
- [24] Wang J K, Feng S, Yu M G, et al. $\text{MoS}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ heterojunction for boosting photogenerated carrier separation and the dominant role in enhancing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,433:134467.
- [25] Dai H L, Peng X M, Yang Z H, et al. Mechanistic investigation of rapid catalytic degradation of tetracycline using $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ by activation of peroxy monosulfate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,287:120525.
- [26] 贺泳迪,宋金瓯,武 斌,等.应用毒性评价软件工具和Toxtree软件预测硝基烃及其衍生物的毒性 [J]. *中国药理学与毒理学杂志*, 2022, 36(7):509-520.
He Y D, Song J O, G B, et al. Prediction of toxicity of nitro-organic compounds by toxicity estimation software tool and toxtree software [J]. *Chinese Journal of Pharmacology and Toxicology*, 2022,36(7):509-520.
- [27] 黄鹏程,许泽平,郭雨欣,等.紫外/二氯异氰尿酸盐体系对水中抗病毒药物降解路径及降解产物毒性分析 [J]. *环境化学*, 2024,43(6): 2058-2068.
Huang P C, Xu Z P, Guo Y X, et al. Analysis of degradation pathways and toxicity of degradation products of antiviral drugs in water by UV/Dichloroisocyanurate process [J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(6):2058-2068.
- [28] Shao Y S, Deng J, Gao N Y, et al. CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013,262:836-844.
- [29] Liu C L, Jia Y F, Ma H X, et al. Au nanoparticles enhanced Z-scheme $\text{Au-CoFe}_2\text{O}_4/\text{MoS}_2$ visible light photocatalyst with magnetic retrievability [J]. *Applied Surface Science*, 2019,463:854-862.
- [30] Liu L L, Mi H S, Zhang M, et al. Efficient moxifloxacin degradation by CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles activated peroxy monosulfate: Kinetics, pathways and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,407:127201.
- [31] Feng C S, Chen C, Zhu Y, et al. Degradation of ofloxacin using peroxy monosulfate activated by nitrogen-rich graphitized carbon microspheres: Structure and performance controllable study [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021,99:10-20.
- [32] 石紫龙,谢 晶.盐酸羟胺强化 $\text{Fe}(0)/\text{PS}$ 体系对柠檬黄的处理 [J/OL]. *环境工程*, 2024:1-11 [2025-04-24].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20240819.1900.002.html>.
- Shi Z L, Xie J. Enhanced lemon yellow removed by Fe^0/PS system with hydroxylamine [J/OL]. *Environmental Engineering*, 2024:1-11 [2025-04-24].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20240819.1900.002.html>.
- [33] Chen S N, Deng J, Ye C, et al. Degradation of p-arsanilic acid by pre-magnetized $\text{Fe}^0/\text{persulfate}$ system: Kinetics, mechanism, degradation pathways and DBPs formation during subsequent chlorination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,410:128435.
- [34] Qi F, Wang Q, Zeng Z Q, et al. Insight into the roles of microenvironment and active site on the mechanism regulation in metal-free persulfate activation process coupling with an electric field [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,439:129673.
- [35] Dai H L, Peng X M, Yang Z H, et al. Mechanistic investigation of rapid catalytic degradation of tetracycline using $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$ by activation of peroxy monosulfate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,287:120525.
- [36] Wang T, Zhang T T, Ta M M, et al. Peroxy monosulfate oxidation of carbamazepine by Iron-Biochar via nonradical pathways: Singlet oxygen, electron transfer, and Fe (IV) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024,328:125134.
- [37] Benhaliliba M, Ben Ahmed A, Kaleli M, et al. Structural, optical, nonlinear optical, HOMO-LUMO properties and electrical characterization of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) [J]. *Optical Materials*, 2022,132:112782.
- [38] Alaşalvar C, öztürk N, Abdel-Aziz A, et al. Molecular structure, Hirshfeld surface analysis, spectroscopic (FT-IR, Laser-Raman, UV-vis. and NMR), HOMO-LUMO and NBO investigations on N-(12-amino-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11-yl)-4-methylbenzene sulfonamide [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018,1171:696-705.
- [39] Yi X H, Ji H D, Wang C C, et al. Photocatalysis-activated SR-AOP over PDINH/MIL-88A(Fe) composites for boosted chloroquine phosphate degradation: Performance, mechanism, pathway and DFT calculations [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021,293:120229.
- [40] He B, Song L X, Zhao Z X, et al. $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ magnetic nanocomposite activates PMS to remove ciprofloxacin: Ecotoxicity and DFT calculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,446:137183.
- [41] Liu C, Mao S, Shi M X, et al. Peroxy monosulfate activation through 2D/2D Z-scheme $\text{CoAl-LDH}/\text{BiOBr}$ photocatalyst under visible light for ciprofloxacin degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,420:126613.
- [42] Fan X D, Lin Q T, Zheng J L, et al. Peroxydisulfate activation by nano zero-valent iron graphitized carbon materials for ciprofloxacin removal: Effects and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,437:129392.
- [43] Shang J W, Zhang T N, Li X C, et al. $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-ZnMn}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ nanocomposite activated peroxy monosulfate for efficient degradation of ciprofloxacin in water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,311:123342.
- [44] Guo H, Li Z, Zhang Y, et al. Degradation of chloramphenicol by pulsed discharge plasma with heterogeneous Fenton process using Fe_3O_4 nanocomposites [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,253:117540.

作者简介: 王 杰(2000-),男,安徽铜陵人,安徽工业大学硕士研究生,主要研究方向为高级氧化技术处理水中有机污染物.wangjie000210@163.com.