

原位 Cu 络合调控类芬顿氧化强化 水体痕量喹诺酮的选择性净化

曾湘楚^{1,2,3}, 丁以宣^{1,2,3}, 武哲^{1,2,3}, 汪艳平^{1,2,3}, 刘牧⁴

(1. 广西现代蚕桑丝绸协同创新中心, 2. 广西蚕桑生态学与智能化技术应用重点实验室,
3. 微生物及植物资源开发利用广西高校重点实验室, 河池学院化学与生物工程学院, 河池 546300;
4. 陕西邦希化工有限公司, 西安 710000)

摘要 废水中喹诺酮类抗生素作为新污染物引起了广泛的关注, 而选择性净化是解决此问题的有效方法之一. 本文提出了一种铜络合物活化过氧单硫酸盐(PMS)的均相类 Fenton 氧化体系, 用于去除水体微量喹诺酮(QNs). 在较宽的 pH 范围内, 99% 以上的 QNs 在 60 min 内可被降解, 且免受天然有机质(质量分数高达 1%)和各种阴离子(质量分数高达 20%)的影响. Cu(II)-QNs 络合物活化 PMS 伴随 Cu(III)-QNs 络合物的原位生成, 通过分子内电子转移过程促进了 QNs 的选择性氧化. 所产生的 Cu(III)和·OH 在 QNs 的降解中起到主要和次要作用.

关键词 原位络合; 类芬顿氧化; 选择性净化; 微量喹诺酮; 过硫酸盐

中图分类号 O611.2; O614.12 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240358

In situ Cupric Complexation Regulated Fenton-like Oxidation to Enhance the Selective Decontamination of Trace Aqueous Quinolones

ZENG Xiangchu^{1,2,3}, DING Yixuan^{1,2,3}, WU Zhe^{1,2,3}, WANG Yanping^{1,2,3*}, LIU Mu⁴

(1. Guangxi Collaborative Innovation Center of Modern Sericulture and Silk,
2. Guangxi Key Laboratory of Sericulture Ecology and Applied Intelligent Technology,
3. Guangxi Colleges Universities Key Laboratory of Exploitation and Utilization of Microbial and Botanical Resource,
School of Chemistry and Bioengineering, Hechi University, Hechi 546300, China;
4. Shaanxi Bangxi Chemical Co., Ltd., Xi'an 710000, China)

Abstract As one of the emerging aqueous contaminants, quinolones have attracted extensive attention, and selective decontamination is one of the effective methods to solve this setbacks. Therefore, a homogeneous Fenton-like oxidation system of cupric complexes activated peroxymonosulfate (PMS) was proposed for the removal of trace quinolones (QNs) from water. Over a wide pH range, over 99% of QNs can be degraded within 60 min, but they are also free from the influence of natural organic matter (up to 1%) and various anions (up to 20%). The activation of peroxymonosulfate by cupric complexes coupling Cu(III) complexes generation *in situ* promoted an intramolecular electron transfer featuring selective oxidation of QNs. The generated Cu(III) and ·OH played the primary and

收稿日期: 2024-07-18. 网络首发日期: 2024-11-19.

联系人简介: 汪艳平, 女, 硕士, 讲师, 主要从事中药活性成分分离检测方面的研究. E-mail: wangyanpingdy@163.com

基金项目: 中国博士后科学基金(批准号: 2024M751271)、河池市本级财政科技计划项目(批准号: 河科AC231107)、河池学院高层次人才科研启动项目(批准号: 2023GCC015)、广西现代蚕桑丝绸协同创新中心开放课题(批准号: 2023GXCSSC03)和广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(批准号: 2024KY0623)资助.

Supported by the China Postdoctoral Science Foundation(No. 2024M751271), the Hechi City Level Financial Science and Technology Plan Project, China(No. HekeAC231107), the Hechi University High-level Talent Research Project(No. 2023GCC015), the Special Project of Guangxi Collaborative Innovation Center of Modern Sericulture and Silk, China(No.2023GXCSSC03), and the Guangxi University Young and Middle-aged Teachers Research Basic Ability Improvement Project, China(No. 2024KY0623).

secondary role in the degradation of QNs, respectively. This work provides a successful case and feasibility for the selective decontamination of trace antibiotics *via* cupric complexes activated PMS Fenton-like oxidation system.

Keywords *In situ* complexation; Fenton-like oxidation; Selective decontamination; Trace level of quinolone; Persulfate

基于过氧单硫酸盐(PMS)的高级氧化工艺(AOPs)依靠原位生成的活性氧(ROS),包括自由基($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 等)和非自由基($^1\text{O}_2$ 等)^[1]对水中有机污染物具有有效的去除作用.近年来,水污染深度处理的挑战逐渐转向对含有复杂化学和生物成分的实际水体中微(痕)量($\text{ng/L}\sim\mu\text{g/L}$)有机污染物的选择性氧化^[2].然而,传统类Fenton氧化体系产生的ROS也会被水中共存的有机物和无机离子消耗,从而使氧化剂和能量过度输入,增加水体的负担,并导致AOPs效率低下^[3].因此,选择性氧化降解目标微污染物将是一种理想的途径.

近年来,抗生素作为一种新兴的污染物引起了越来越广泛的关注,特别是在水环境中的微(痕)量水平.研究表明,2020~2030年期间,养殖业兽用抗生素(VAs)消费量预计将增长8%左右,这将成为农村抗生素污染扩散的主要因素^[4].Wu等^[5]发现在养猪场新鲜粪便中诺氟沙星(NFLX)、左氧氟沙星(LVFX)、环丙沙星(CPFX)和莫西沙星(MXF)等喹诺酮类药物(QNs)的浓度约为 $173.79\ \mu\text{g/kg}$.作为兽用饲料中重要添加剂之一的 CuSO_4 在动物体内的吸收效率很低(不到30%),并且大部分都以不变的化学形式被排出体外,与共存的VAs长期接触后最终流入水中形成铜络合物^[6].

因此,实际养殖废水中铜络合物和抗生素普遍共存,但容易被忽略.虽然已知水体游离态 Cu(II) 对PMS的活化无效.但均相铜络合物被广泛作为PMS活化的高活性催化剂,并且与传统类Fenton氧化体系相比具有更宽的pH范围.这主要是因为有机配体的存在可以使 $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}/\text{Cu(III)}$ 保持为PMS反应的“活性溶解形式”而不是“被动沉淀形式”^[7].我们前期研究^[1]发现在二元溶液中生成了 Cu(II) -甲基橙络合物,并且可通过活化过硫酸盐实现甲基橙的自催化降解.铜类Fenton催化体系的关键是调节配位态(配位数、位阻构型等)获得不饱和铜络合物,诱导铜介导的PMS氧化分解,以提高其自催化性能^[8].Chen等^[9]发现 Cu(II) 与头孢氨苄形成的铜络合物可以有效活化PMS生成自由基和 Cu(III) ,从而诱导头孢氨苄的快速自催化降解.其中, Cu(III) 而非自由基在头孢氨苄的降解过程中起主导作用.高价态金属氧(High valent metal-oxo, HVMO)作为一种典型的非自由基,具有稳定性高、氧化利用率高、选择性氧化及寿命长等优点,在抗生素废水的深度处理中具有广阔的应用前景^[10].此外,在电子转移过程,特别是分子内电子转移过程(IETP)也具有高选择性氧化的特点^[11,12],可以有效地消除共存底物的竞争反应,特别是对于更高浓度的基质混合物水体中痕量污染物的选择性净化^[13].

尽管已经开发出使用螯合剂和过渡金属的均相AOPs来消除化学污染物的风险,但额外的添加剂和能量是不可避免的.如果废水中固有的铜络合物能够活化PMS,实现水中QNs的高效净化,PMS的实际应用将更有意义^[14].受此启发,假设了 Cu(II) -QNs的络合及其活化PMS可以伴随 Cu(III) 络合物、 Cu(III) ,ROS的产生能够选择性净化水中QNs,从而最大限度减少共存物质的干扰^[3].此外,还考虑到养殖废水中普遍存在 Cu(II) ,且在铜络合物活化PMS类Fenton氧化体系中, Cu(II) 作为催化剂的用量很少,共存的 Cu(II) 可以直接作为PMS活化的催化剂,避免了外部Cu的输入.然而,目前对均相 $\text{Cu(II)}/\text{PMS}$ 自强化选择性净化水体喹诺酮的性能及机制研究很少.基于此,本文研究了 Cu(II) -QNs络合物相互作用的多尺度分子模型,并研究了铜络合物活化PMS类Fenton氧化体系在模拟和真实废水中对QNs的选择性氧化降解性能和机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸铜、盐酸、氢氧化钠、碳酸钠、硝酸钠和乙酸,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(TEMP)和硫酸钠,分析纯,成都西亚化工股份有限公司;甲醇,分析纯,格雷试剂有限公司;左氧氟沙星、诺氟沙星、环丙沙星、莫西沙星、过氧单硫酸盐、氯仿、糠醛醇、高碘酸钠和叔丁醇,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;新亚铜试剂

(纯度99%),分析纯,西格马奥德里奇(上海)贸易有限公司.

UV-1780型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和岛津30A型液相色谱-质谱联用仪(LC-MS),日本岛津公司;SKYSCAN1273X型X射线衍射仪(XRD),上海水田材料科技有限公司;Agilent1220型高效液相色谱仪(HPLC),美国Agilent公司.

1.2 QNs的降解

批量实验在250 mL磁力搅拌锥形烧瓶中进行,温度为(25±1) °C. 通过在不同pH、时间、无机盐和腐植酸(HA)的体系下添加一定量的PMS($m=5$ mg),考察了Cu(II)-QNs体系在模拟废水($V=50$ mL)和真实废水($V=50$ mL)下QNs的降解率. 拟一级降解动力学模型如下:

$$\ln(c_t/c_0) = k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

式中: c_0 (mg/L)为初始浓度; c_t (mg/L)为 t 时刻的浓度; t (min)为降解时间; k_{obs} (min^{-1})为拟一级降解常数.

模拟废水的制备. 量取一定体积的4种喹诺酮类抗生素(MXF, CPF, LVFX, NFLX)和硫酸铜溶液 [$c_{\text{Cu(II)}}=1$ mg/L, $c_{\text{QNs}}=10$ mg/L, Cu(II)/QNs体积比分别为1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1, $V=50$ mL]在(25±1) °C温度下混合,静置12 h使Cu(II)-QNs充分反应得到其络合物,即为实验用模拟废水.

1.3 分析与计算方法

采用紫外-可见分光光度计和高效液相色谱法来检测QNs的降解率. 降解产物采用液相色谱-质谱(LC-MS)分析. 用TOC分析仪测定总有机碳(TOC)含量. 每隔一段时间取出1.00 mL样品,加入1.00 mL甲醇或糠醇淬灭反应,用带滤网的针管过滤. 分别以DMPO和TEMP作为自旋捕获剂. 用电子顺磁共振(EPR)测定生成的ROS. Cu(III)采用紫外-可见分光光度法在 $\lambda_{\text{max}}=415$ nm处^[15]测定, Cu(I)采用新亚铜试剂(Neocuproine, NCP)法在455 nm处测定^[16]. 选择甲醇(MeOH)、叔丁醇(t -BuOH)、氯仿(CHCl_3)和糠醇(FFA)作为淬灭剂^[17]. 分析了在淬灭实验中产生的ROS和高价金属[Cu(III)等]. 在QNs降解中利用三维荧光光谱分析了QNs的降解性能.

1.4 密度泛函理论计算方法

利用密度泛函理论(DFT)计算阐明铜络合物的多尺度分子模型和自由能变化以及铜络合物活化PMS的微观和动态机制^[3,18]. 所有计算均使用Gaussian 16软件进行,所有计算均采用PBE0函数. 对于几何结构优化和频率计算,使用混合基集[铜原子的SDD-ECP基集和其它原子的6-31G(D)基集]. 并确定每个化合物的最佳几何结构. 单点能计算使用较大的基集[铜原子的SDD-ECP基集和其它原子的6-311+G(d,p)基集]进行. SMD虚拟溶剂化模型用于解释溶剂化效应. 最后,将每种化合物的单点能量添加到之前计算的自由能校正项中,得到吉布斯自由能. 然后,通过下式计算络合过程中的吉布斯自由能变化:

$$\Delta G = G_{\text{production}} - G_{\text{reaction}} \quad (2)$$

式中: $G_{\text{production}}$ (kJ/mol)为产物的吉布斯自由能; G_{reaction} (kJ/mol)为反应物的吉布斯自由能; ΔG (kJ/mol)为反应前后吉布斯自由能变化.

所有几何优化均通过密度泛函理论进行,使用B3LYP^[19]混合泛函和D3版本的Grimme色散校正(Becke-Johnson阻尼)^[20]. 用SDD基组计算Cu上的小核准相对论有效核势(MDF10)^[21]. 几何优化使用Gaussian 16^[22]进行, B3LYP函数用Grimme经验色散校正的D3版本进行了扩充^[23]. 气相几何结构用于所有溶液相计算. SMD方法与相应的溶剂一起使用,而选择Bondi^[24]半径作为原子半径来定义分子腔. 将吉布斯自由能计算的修正值加到单点能上,得到溶液中的吉布斯自由能. 本文报道的所有能量对应于1 mol/L, 298 K的参考态.

2 结果与讨论

2.1 铜络合物活化PMS体系对QNs的选择性氧化降解

图1(A)给出了Cu络合物活化PMS体系对QNs(MXF, CPF, LVFX, NFLX)的降解动力学

[$c_{\text{Cu(II)}}=1 \text{ mg/L}$, $c_{\text{QNs}}=10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{QNs}}=1:1$, $V=50 \text{ mL}$, $m_{\text{PMS}}=5 \text{ mg}$, $\text{pH}=4.8$]. 在 $\text{pH}=4.8$ 的原始溶液中, 接近 99% 以上的 QNs 被降解. 并且, 除非 Cu(II) 和 PMS 同时存在, 其它情况 QNs 的降解可以忽略不计. 降解动力学采用拟一级动力学模型拟合, 得到的速率常数为 $0.12\sim 0.14 \text{ min}^{-1}$ [图 1(B)]. 不同 pH 下的降解动力学常数 (k_{obs}) 和总溶解铜浓度如图 1(C) 所示. 当 pH 从 2 增加到 8 时, QNs 的降解率提高, 当 pH 持续增强到 12 时, 降解效率降低. 此外, 当溶液 pH 从 4 增加到 8 时, QNs 的 k_{obs} 维持在 $0.14\sim 0.20 \text{ min}^{-1}$ 范围内并保持较高水平, 说明 pH 在两侧都是敏感的影响因素, 但在中间相对稳定, 并具有比 Fe(II) 类 Fenton 体系更宽的 pH 响应范围^[25].

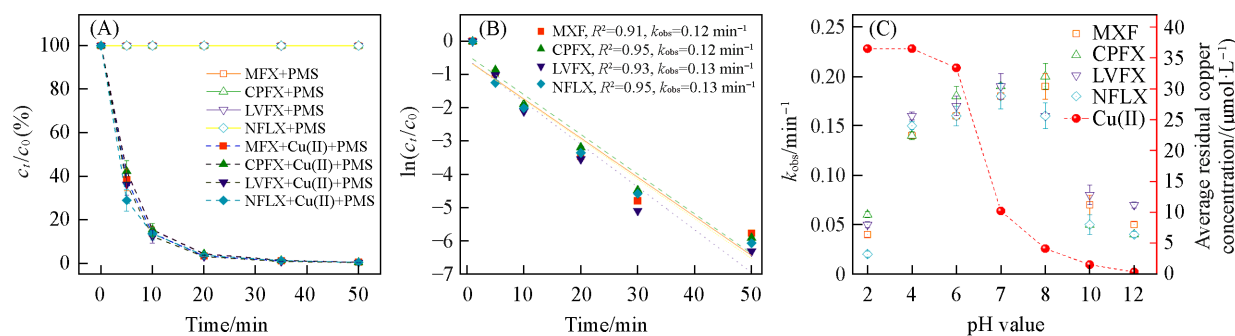


Fig. 1 Degradation kinetics(A), degradation kinetics parameters(k_{obs}) of QNs(B) and effect of pH on QNs k_{obs} and average residual copper concentration(C)

(B) $c_{\text{Cu(II)}}=1 \text{ mg/L}$, $c_{\text{QNs}}=10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{QNs}}=1:1$, $V=50 \text{ mL}$, $m_{\text{PMS}}=5 \text{ mg}$.

通过在 Cu(II) -QNs 二元溶液 [$c_{\text{Cu(II)}}=1 \text{ mg/L}$, $c_{\text{QNs}}=10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{QNs}}=1:1$, $\text{pH}=8$] 中分别添加 20% (质量分数) 的 NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 和 NaNO_3 , 确定溶液中共存阴离子 (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^-) 对 QNs 的选择性氧化降解性能, 结果如图 2(A) 所示. 观察到 Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- 对 QNs 降解率的影响可以忽略不计, 由此可初步判断 Cu 络合物活化 PMS 体系降解 QNs 为非自由基主导^[26]. 溶液中天然有机质 (腐植酸, 质量分数 0, 2%, 5%, 10%) 对 QNs 降解性能的影响如图 2(B) 所示. 高达 10% 的腐植酸对 QNs 降解率的影响也很小.

综上所述, 在竞争离子和腐植酸的共存下, Cu 络合物活化的 PMS 体系对 QNs 的单一溶液具有很好

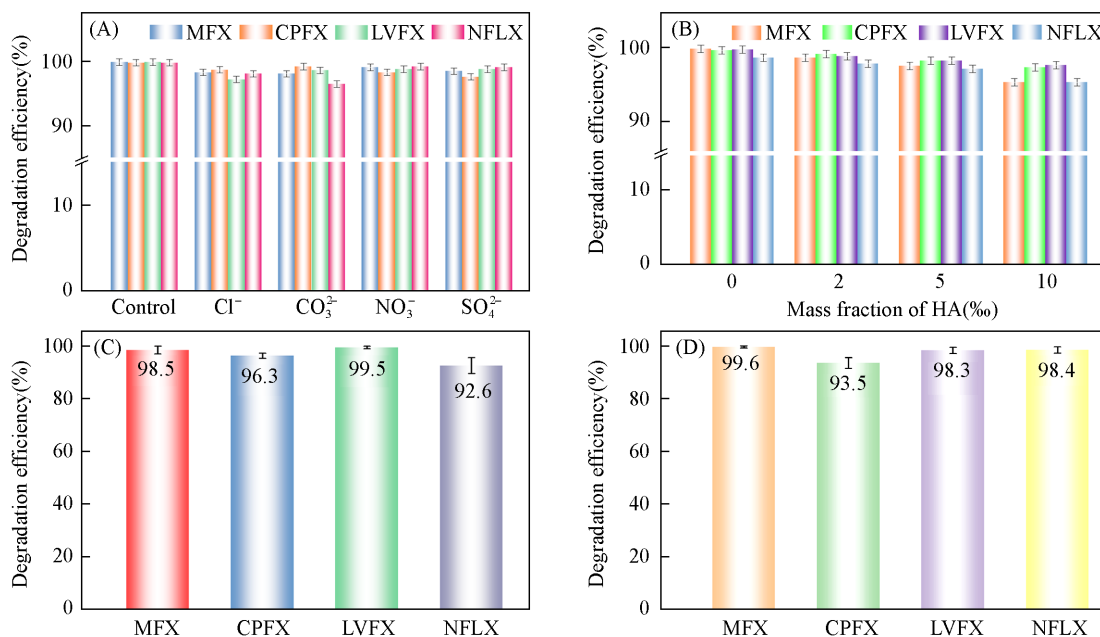


Fig. 2 Effect of coexisting anions(20%)(A), and coexisting NOM(B), degradation efficiency of QNs in tap water(C) and lake water(D)

$\text{pH}=8$, $c_{\text{Cu(II)}}=1 \text{ mg/L}$, $c_{\text{QNs}}=10 \text{ mg/L}$, $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{QNs}}=1:1$, $V=50 \text{ mL}$, $m_{\text{PMS}}=5 \text{ mg}$.

的选择性氧化降解效果. 由于水体无机盐离子和有机质均能消耗自由基等高活性氧化物, 因此, 可再次说明体系中 QNs 的降解为非自由基主导机制^{27,28}. 此外, QNs 在不同水质中的降解性能也进一步证明了 QNs 的选择性氧化性. 自来水[图 2(C)]和湖水[图 2(D)]中 QNs 的净化效率虽然有所减弱, 但仍相当可观, 平均氧化降解效率分别达到约 96.73% 和 97.45%.

此外, 混合抗生素溶液在自来水中的降解性能和动力学如图 3(A) 所示. Cu 配合物活化的 PMS 体系在 60 min 内可以完全降解混合的 QNs 溶液 ($c_{\text{QNs}}=10 \text{ mg/L}$). 为了进一步验证该方法在实际废水中的应用效果, 以猪场废水为例进行了研究.

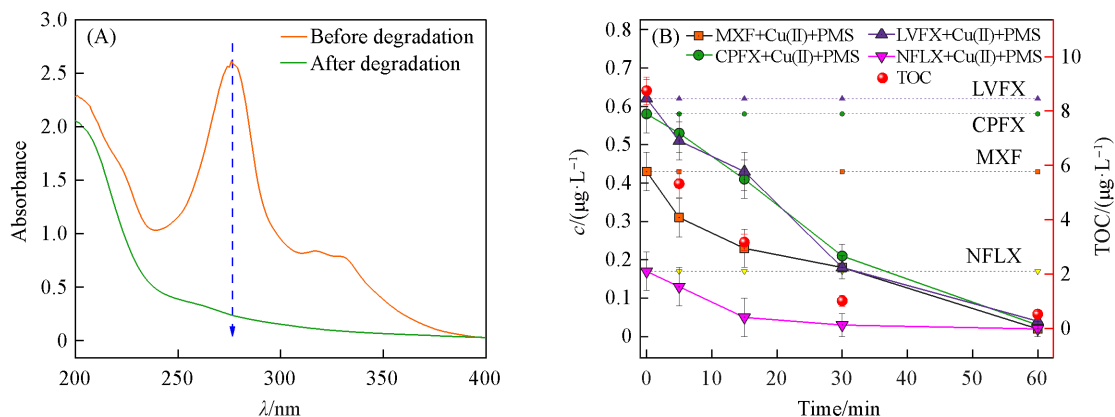


Fig. 3 Degradation performance of the mixed 4 antibiotics solution in tap water ($c_{\text{QNs}}=10 \text{ mg/L}$) (A) and degradation kinetics of QNs, and TOC content change in piggy wastewater (B)

猪场废水中 4 种抗生素和 Cu(II) 的含量及 TOC 见表 1, 降解动力学及 TOC 含量变化如图 3(B) 所示. 猪场废水中 MXF, CPFX, LVFX, NFLX 和 Cu(II) 的含量分别为 0.43, 0.58, 0.62, 0.17 和 372.46 $\mu\text{g/L}$, 去除率均在 98% 以上. 并且, TOC 从 8.75 $\mu\text{g/L}$ 降低至 0.53 $\mu\text{g/L}$, 降低了约 94%, 说明该体系对实际养殖废水中的 QNs 也表现出良好的选择性氧化降解效果.

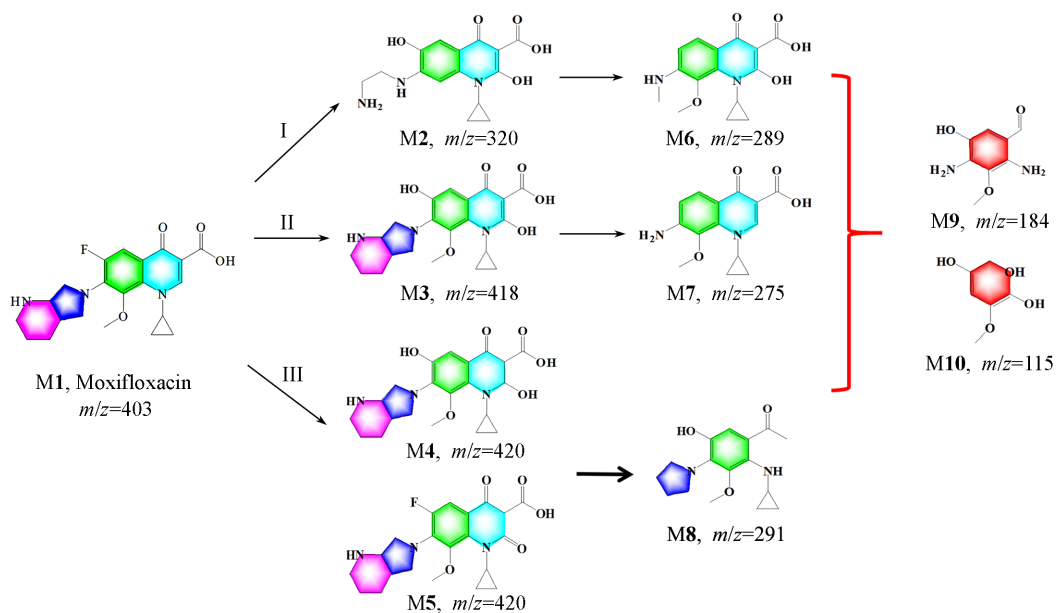
Table 1 Content of MXF, CPFX, LVFX, NFLX, Cu(II) and the TOC in real breeding wastewater

Material	MXF	CPFX	LVFX	NFLX	Cu(II)	TOC
Content/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.43	0.58	0.62	0.17	372.46	8.75

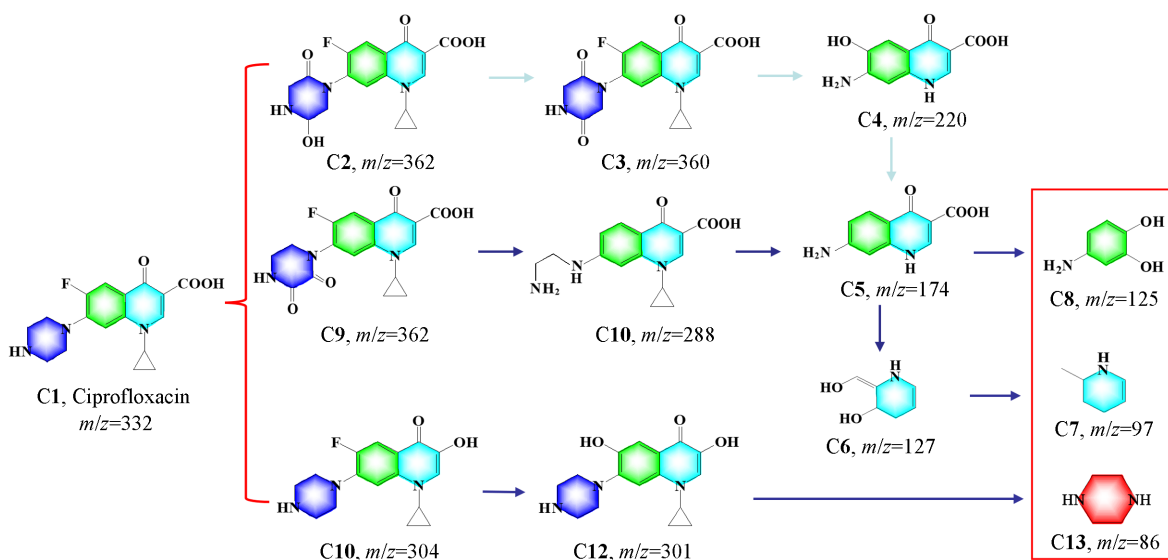
2.2 降解途径与环境风险

如图 3(A) 所示, 反应后水体中 QNs 几乎 100% 降解. Cu 络合物活化 PMS 降解 QNs 的降解路径如 Scheme 1~4 所示. 杂环裂解、脱氟、羟基化、脱烷基、脱酰胺、去甲基化、脱水和脱羰基化等^[29,30]有助于 QNs 的氧化, 并从中间体降解为低分子产物 (CH_3COOH , CO_2 , H_2O , NH_3 , NH_4^+ 和 NO_3^- 等)^[31]. 此外, 以水蚤毒性 LC_{50} (76 h)、生物富集性、发育毒性和致突变发育 (畸形) 毒性为主要参数, 采用 DFT 计算评估 QNs 及其中间体 (M9, M10, C7, C8, C13, L7, L10, L16, N18, N19) 的毒性, 结果如图 4 所示.

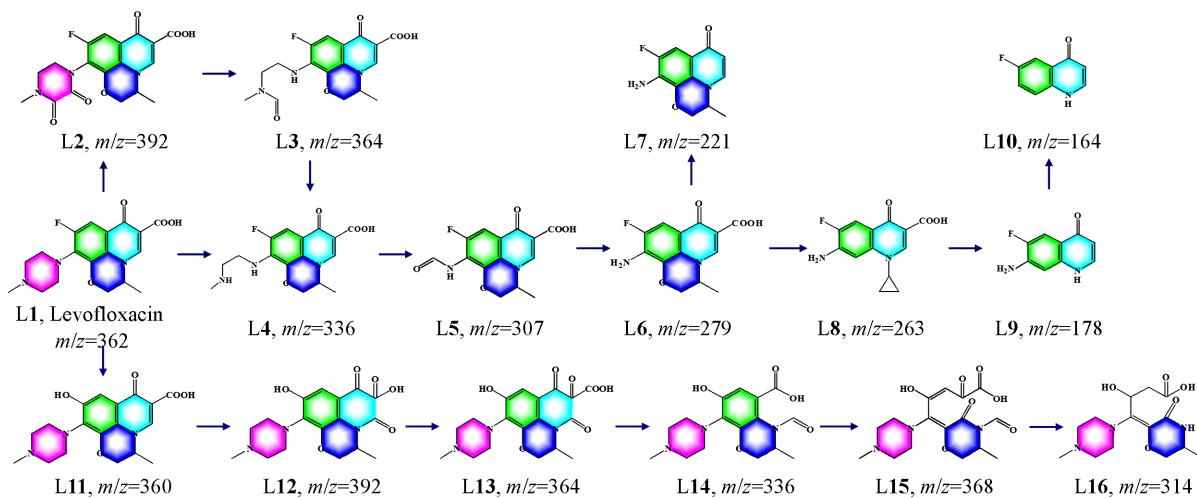
由图 4(A) 可知, 与目标污染物 (MXF, CPFX, LVFX, NFLX) 相比, 所有中间体都表现出明显的急性毒性降低, 甚至有些中间体 (C13, L10, L16) 被认为对水蚤 (72 h) “无害”. 图 4(B) 表明, 所有中间体的生物富集因子也降低了. 图 4(C) 证明 QNs (MXF, CPFX, LVFX, NFLX) 具有发育毒性, 而除 L_{16} 外, 其余中间体的发育毒性均有所降低, M10, C7, C8, L7, L10, N18, N19 为 “发育无毒”. 图 4(D) 证明中间体降解后突变性明显降低, 除 C8 和 N19 外, 其余中间体均为阴性突变性. 整体来说, 铜络合物活化 PMS 的均相自催化氧化体系不仅可以使 QNs 氧化降解, 还可以降低其环境风险. QNs 氧化降解前 [图 5(A)~(D)] 降解后 [图 5(E)~(H)] 的三维荧光光谱如图 5 所示. 氧化后吸收光谱明显下降, 也表明 Cu 络合物活化的 PMS 体系对 QNs 可以有效降解.



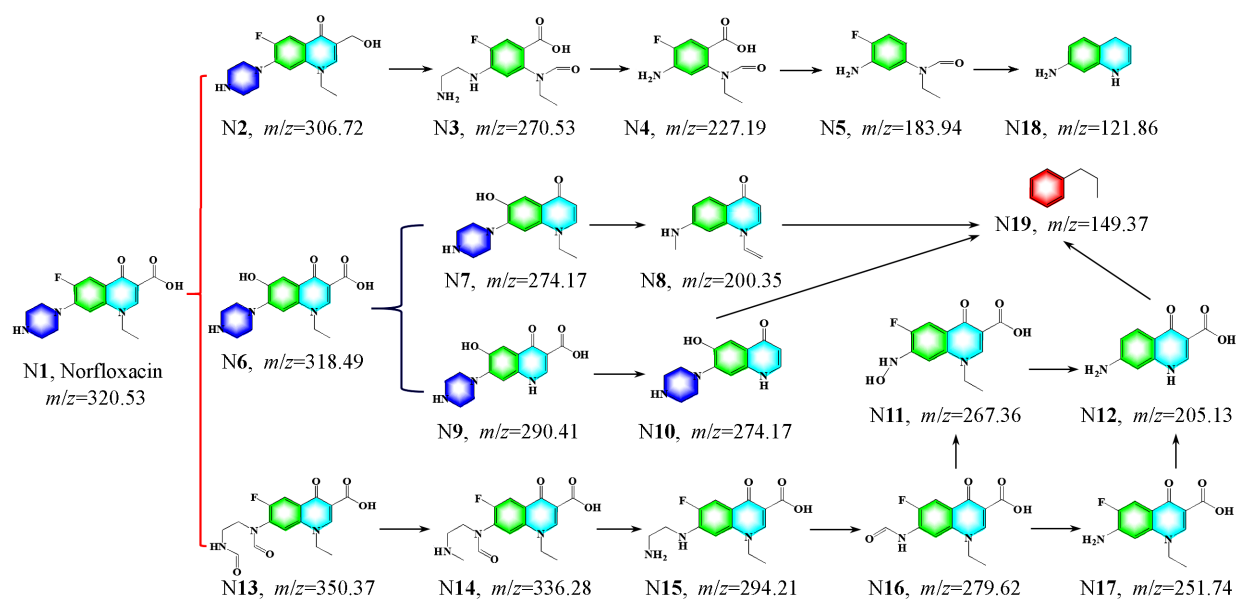
Scheme 1 Proposed degradation pathway of moxifloxacin



Scheme 2 Proposed degradation pathway of ciprofloxacin



Scheme 3 Proposed degradation pathway of levofloxacin



Scheme 4 Proposed degradation pathway of norfloxacin

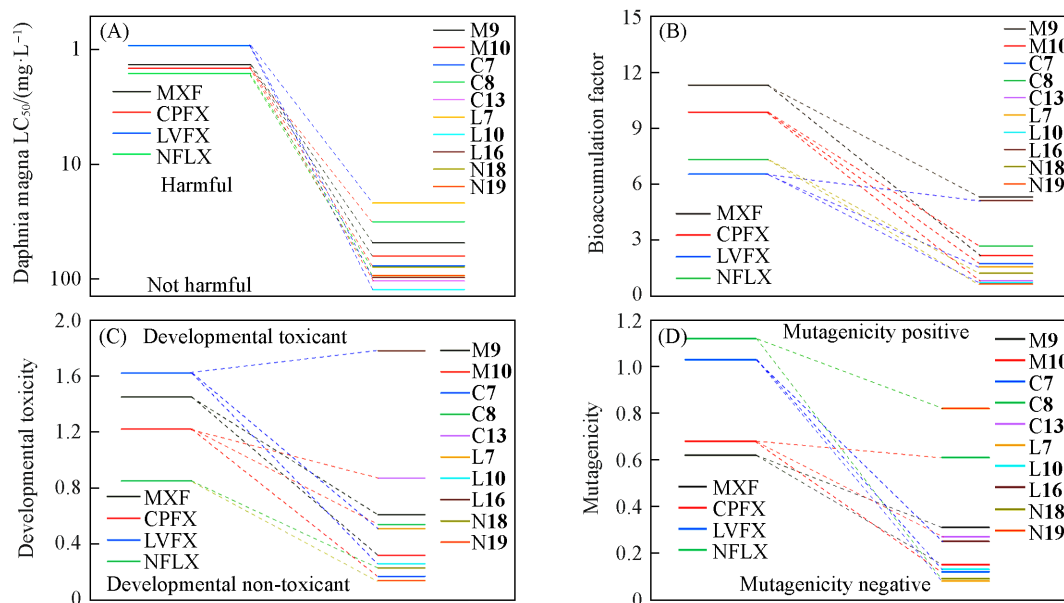


Fig. 4 Toxicity assessment of QNs and its intermediates

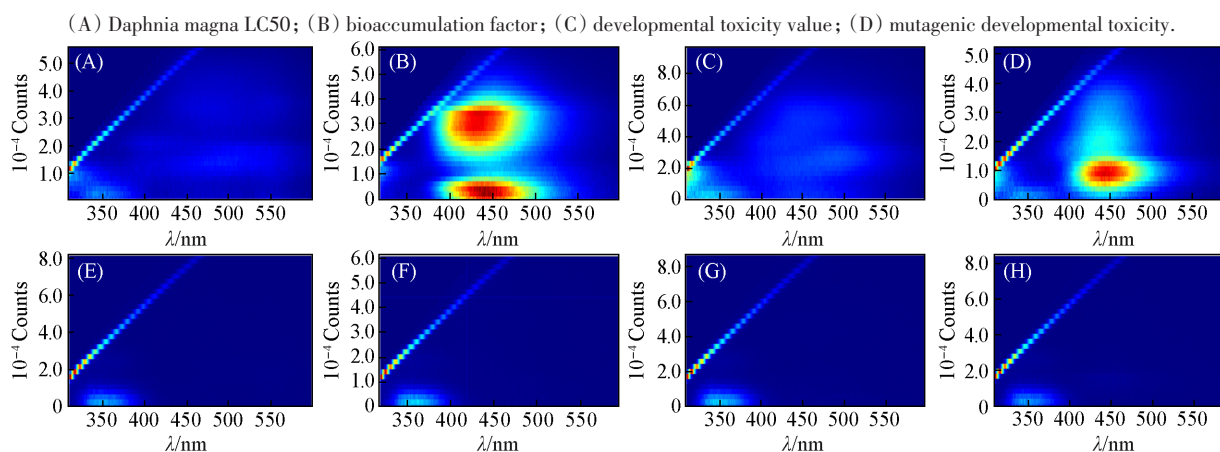


Fig. 5 Three-dimensional fluorescence spectra of QNs before and after degradation for moxifloxacin(A, E), ciprofloxacin(B, F), levofloxacin(C, G) and norfloxacin(D, H)

2.3 铜络合物活化PMS体系选择性氧化QNs的机理

铜络合物可以通过自由基和/或非自由基途径活化PMS, 而之前分析的选择性氧化降解性能可能来源于Cu(III)主导的非自由基机制^[32]. 因此, 对于ROS和Cu(III), 确定铜络合物活化PMS体系降解QNs的主导性活性物质. 此外, 还研究了Cu(I)和其它中间活性物质的作用, 以深入了解其整体作用机制.

2.3.1 ROS的作用 以DMPO和TEMP为自旋捕获试剂, 通过电子自旋共振(EPR)分析检测Cu络合物活化PMS体系降解QNs过程中ROS的产生, 其中pH为敏感因子. 如图6(A)所示, DMPO- $\cdot\text{OH}$ ($\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{O}_2^-$)和TEMP- $^1\text{O}_2$ 均在Cu络合物活化的PMS体系(pH=4.6)中被观察到, 并显示出DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的主导作用. 而从图6(B)可以看出, DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的信号强度随pH的增加呈降低的趋势, 说明在酸性条件下 $\cdot\text{OH}$ 在QNs氧化降解中起主导作用. 然而, $\cdot\text{OH}$ 和Cu(III)都能生成相同的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物, 因此需要进一步进行淬灭实验^[33]. MeOH和*t*-BuOH被用作DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂. 由图6(C)可知, 当pH=8时, 10 mg/L的MeOH和*t*-BuOH在50 min内对QNs的降解有轻微的抑制作用, 而当淬灭剂浓度增加到50 mg/L时, 对QNs的降解仍然只有部分抑制作用(<7%), 说明在碱性pH下 $\cdot\text{OH}$ 并不是Cu络合物活化PMS体系的主要活性氧化物. 然而, 当pH=3时, QNs的降解受到严重抑制, 这也不利于QNs的选择性氧化. 因此, 假设DMPO- $\cdot\text{OH}$ 是由DMPO被Cu(III)氧化产生的, 或 $\cdot\text{OH}$ 是Cu(III)的二级中间氧化物, 并且Cu(III)在Cu络合物活化PMS体系中, 在碱性条件下负责QNs的选择性氧化^[34].

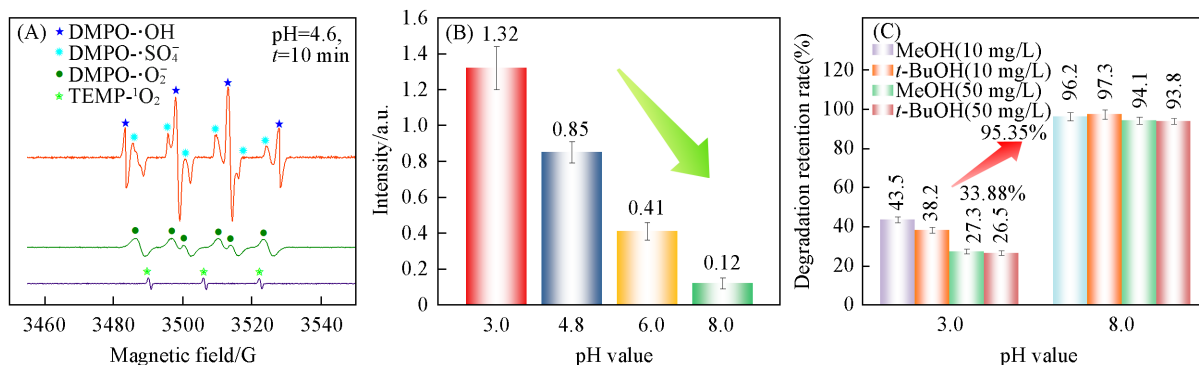
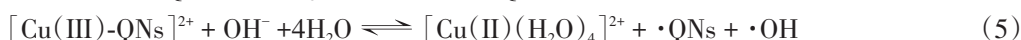


Fig. 6 DMPO- $\cdot\text{OH}$ / $\cdot\text{SO}_4^-/\cdot\text{O}_2^-$ and TEMP- $^1\text{O}_2$ analyses by EPR(A), DMPO- $\cdot\text{OH}$ intensity at different pH(B), degradation retention rate of QNs after adding scavengers(MeOH and *t*-BuOH with concentration of 10 and 50 mg/L) under acidic and alkaline condition(C)

2.3.2 Cu(III)的来源 在铜络合物活化的 H_2O_2 体系中, 酸性溶液中 $\cdot\text{OH}$ 为主要氧化剂, 而碱性溶液中Cu(III)起主导作用^[35]. 因此假设Cu(III)也是Cu络合物活化PMS体系的主要活性氧化物. 为了验证这一点, 通过形成Cu(III)-高碘酸盐络合物获得了稳定的Cu(III), 其紫外-可见吸收光谱在 $\lambda_{\text{max}}=415$ nm处. 如图7(A)和(B)所示, 在 $\lambda_{\text{max}}=415$ nm处观察到明显的UV-Vis吸光峰, 且随着Cu(II)浓度从1 mg/L增加到60 mg/L, 其强度逐渐增强, 表明碱性溶液中Cu络合物活化PMS体系中有Cu(III)生成.

2.3.3 Cu(I)的来源 Cu(I)作为中间体在Cu配合物活化PMS体系中的作用有待进一步验证. 如先前报道^[36]的Cu(II)络合物可以与PMS键合生成Cu(II)-PMS络合物, 该络合物将经历电子从配体到金属的转移并产生Cu(I)络合物[式(3)]. 然后, 生成的Cu(I)络合物与另一个PMS通过双电子转移[式(4)]反应生成Cu(III)配合物. 式(5)表示了Cu(III)和 $\cdot\text{OH}$ 之间的平衡, 这解释了在碱性条件下铜配合物活化PMS体系中 $\cdot\text{OH}$ 的来源. 当Cu(III)不能被QNs有效消耗时, $\cdot\text{OH}$ 是降解QNs的二级氧化物.



为了验证这一点, 通过新亚铜试剂(NCP)方法($\lg K=19.1$)探讨了Cu(I)在铜络合物活化PMS体系降解QNs中的参与作用^[37]. 如图7(C)所示, NCP的加入显著抑制了QNs的降解动力学, 因为NCP与Cu(I)的络合阻止了Cu物种的循环, 抑制了Cu(III)络合物的生成^[37]. 此外, 进一步测定了Cu(I)在

Cu(II)和Cu络合物(环丙沙星为配体)活化的PMS体系中的消耗动力学. 如图7(D)所示, Cu络合物活化的PMS体系中Cu(I)的生成量高于Cu(II)活化的PMS体系, 证明QNs中活性基团的给电子能力可能通过螯合作用促进Cu(I)的生成^[38]. 因此, 在PMS存在的条件下, Cu(I)在铜配合物的循环中起着重要的作用, 这与PMS将Cu(II)还原为Cu(I)是Cu(III)进一步形成的先决条件的研究一致^[39].

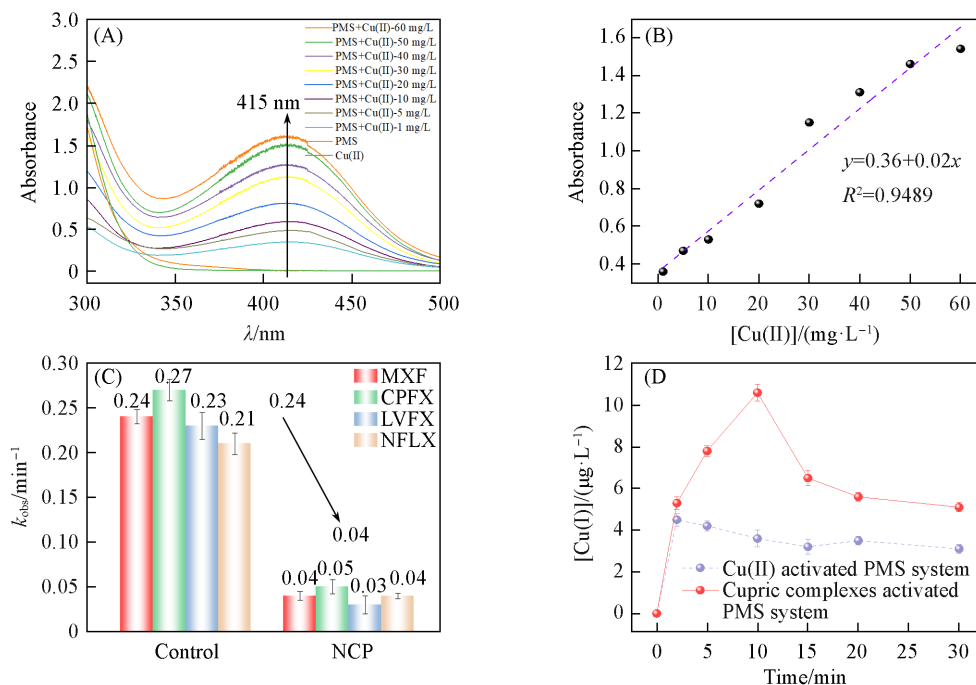
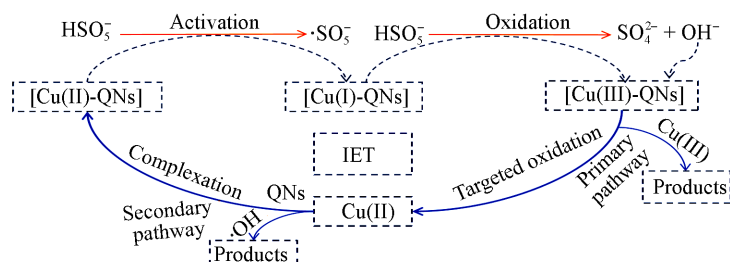


Fig. 7 UV-Vis spectra of Cu(III)-periodate complexes(A), influence of the concentration of Cu(II) in the absorbance of periodate Cu(III) at 415 nm(B), influence of Cu(I)-chelating agent neocuproine(NCP) on QNs degradation kinetics(C), consumption kinetic of Cu(I) in Cu(II) and cupric complexes activated PMS systems(D)
 $c_{\text{Cu(II)}}=1-60 \text{ mg/L}$, $c_{\text{PMS}}=10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=8$, $[\text{NaIO}_4]=20 \text{ mg/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.4 铜络合物活化PMS体系降解QNs的机理 根据以上分析, Cu络合物的循环物包括 $[\text{Cu(II)}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu(II)}\text{-QNs}]^+$, $[\text{Cu(I)}\text{-QNs}]$ 和 $[\text{Cu(III)}\text{-QNs}]^{2+}$. Cu(III)氧化是QNs选择性降解的主要途径, Cu(III)衍生的 $\cdot\text{OH}$ 作为二级氧化物也参与了QNs的降解. 具体过程如下: 首先, 在Cu(II)-QNs二元溶液中, 生成的 $[\text{Cu(II)}\text{-QNs}]^+$ 络合物可以活化PMS(作为还原剂)生成 $[\text{Cu(I)}\text{-QNs}]$ 络合物, 这是一个限速步骤; 其次, 不稳定的 $[\text{Cu(I)}\text{-QNs}]$ 络合物中间体将被另一种PMS(作为氧化剂)通过双电子转移过程氧化生成 $[\text{Cu(III)}\text{-QNs}]^{2+}$ 络合物. 然后, 不稳定的Cu(III)配合物通过分子内电子(IET)转移途径自发地分解成Cu(II)和QNs自由基, 从而有针对性地避免了水体共存有机质和无机物的干扰, 实现QNs的选择性氧化降解. 最后, 在碱性条件下, 多余的Cu(III)生成 $\cdot\text{OH}$, 并还原为Cu(II). 本文提出的碱性条件下QNs在Cu络合物活化PMS体系中选择性氧化的机理如Scheme 5所示.



Scheme 5 Proposed mechanism scheme of QNs selective oxidation in cupric complexes-activated PMS system via intramolecular electron transfer process

2.4 络合模型及密度泛函理论计算

Cu(II)-QNs 二元溶液的 UV-Vis 光谱如图 8 所示, 在 QNs 溶液中加入 Cu(II) 后出现明显的红移和蓝移, 初步揭示了二元体系之间发生了络合作用^[40]. 络合动力学如图 9 所示, Cu(II)-QNs 的吸光峰呈先减弱后增强的趋势, 在 $t=180$ min 左右达到最小值, 这验证了最佳络合时间.

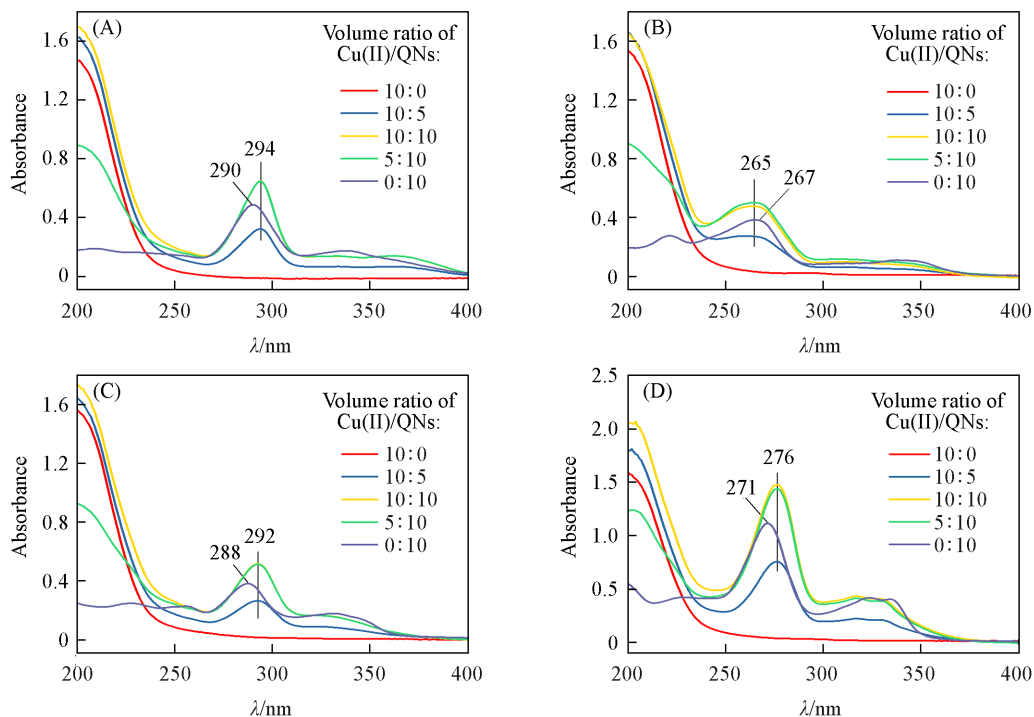


Fig. 8 UV-Vis spectra of Cu(II)-MXF(A), Cu(II)-CPFEX(B), Cu(II)-LVFX(C), and Cu(II)-NFLX(D)

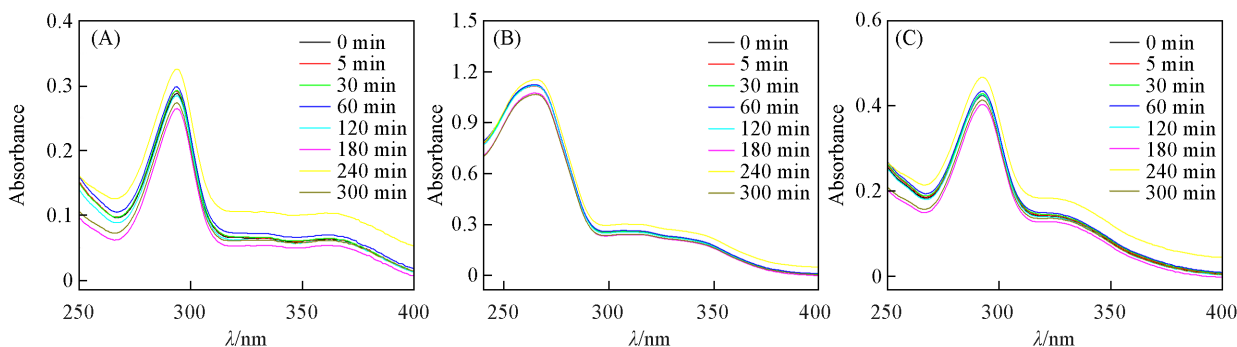
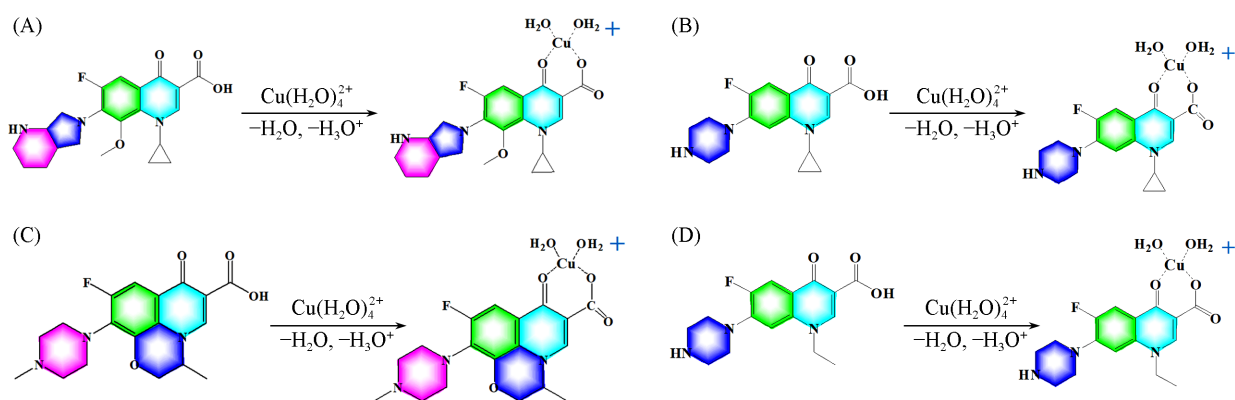


Fig. 9 Complexation kinetics of Cu(II)-MXF(A), Cu(II)-CPFEX(B) and Cu(II)-LVFX(C)

Ratio of Cu(II) to QNs was 10 mL to 10 mL.

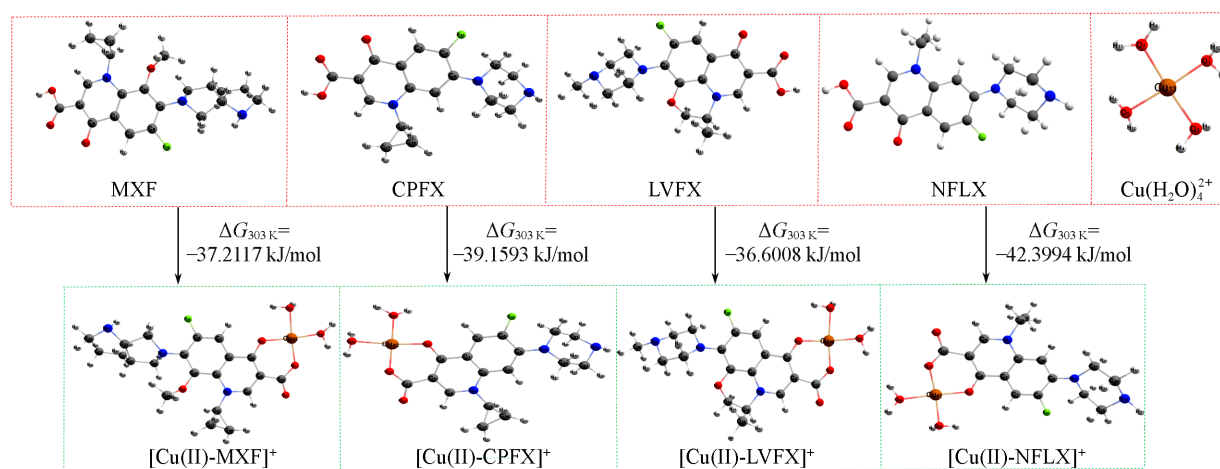
通过 DFT 计算, 铜络合物最可能的分子结构如 Scheme 6 所示. Cu(II) 作为中心原子以 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 的形式存在于水中, QNs (MXF, CPFEX, LVFX, NFLX) 作为配体. 羰基 ($\text{C}=\text{O}$)、羧基 (COOH) 和 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 之间的螯合作用生成 4 种可能的铜络合物 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-MXF}]^+$, $[\text{Cu}(\text{II})\text{-CPFEX}]^+$, $[\text{Cu}(\text{II})\text{-LVFX}]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-NFLX}]^+$. 这些络合物均呈稳定的六元环状结构. 铜络合物的演化、构型和络合模型如 Scheme 7 所示, 各物种的自由能 (G) 和反应自由能变化 (ΔG) 分别列于表 2 和表 3 ($\text{pH}=8$). 络合反应的 ΔG_s 范围在 $-37 \sim -43$ kJ/mol 之间, 说明络合反应是自发的, 络合产物也是可观的.

利用 DFT 计算进一步揭示了铜配合物活化 PMS 强化类 Fenton 反应的结构来源, 计算了水中 ($\text{Cu}-\text{O}_w$) 和配体 ($\text{Cu}-\text{O}_{\text{carboxyl}}$ 和 $\text{Cu}-\text{O}_{\text{carbonyl}}$) 中 $\text{Cu}-\text{O}$ 的平均键长、Mayer 键序、自然种群分析 (Natural population analysis, NPA, 一种计算化学方法, 用于分析分子轨道中的电子分布, 以便更好地理解化学



Scheme 6 Complexation reaction and the most possible molecular structure of the cupric complexes

(A) Moxifloxacin; (B) ciprofloxacin; (C) levofloxacin; (D) norfloxacin.



Scheme 7 Evolution, configuration, complexation models and free energy change of the cupric complexes

Table 2 Free energy of different species

Species	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$G_{cor303 K}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$G_{cor353 K}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$G_{303 K}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$G_{353 K}/(kJ \cdot mol^{-1})$
$Cu(H_2O)_4^{2+}$	-1.3195×10^6	17.6896	155.4664	-1.3194×10^6	-1.3194×10^6
H_2O	-2.0055×10^6	6.7843	-3.0981	-2.0050×10^5	-2.0055×10^6
H^+	0	26.7801	-32.3199	-1.1703×10^3	-1.1759×10^3
H_3O^+	-2.0164×10^6	41.4566	31.1883	-2.0164×10^5	-2.0165×10^5
MXF	-3.6194×10^6	1001.6886	962.9651	-3.6184×10^6	-3.6184×10^6
CPFX	-4.5367×10^6	1092.5257	1047.7872	-4.5356×10^6	-4.5357×10^6
LVFX	-3.0128×10^6	761.3897	728.1063	-3.0120×10^6	-3.0121×10^6
NFLX	-3.9301×10^6	851.0007	811.5053	-3.9292×10^6	-3.9293×10^6
$[Cu(II)-MXF]^+$	-3.3133×10^6	850.6436	816.1997	-3.3125×10^6	-3.3125×10^6
$[Cu(II)-CPFX]^+$	-4.2307×10^6	940.9031	900.4179	-4.2297×10^6	-4.2297×10^6
$[Cu(II)-LVFX]^+$	-2.9129×10^6	751.8198	719.3949	-2.9122×10^6	-2.9122×10^6
$[Cu(II)-NFLX]^+$	-3.8302×10^6	839.0074	799.9426	-3.8294×10^6	-3.8294×10^6

键和分子结构电荷和电离势^[41]，结果列于表4所示。

$Cu(H_2O)_4^{2+}$ 中Cu—O_w的键长为0.1981 nm，短于铜配合物中的键长(0.2010~0.2014 nm)，铜配合物中Cu—O_{carboxyl}和Cu—O_{carbonyl}的键长分别为0.1877和约0.1895 nm。 $Cu(H_2O)_4^{2+}$ 中Cu—O_w的Mayer键序为0.434，大于铜配合物中的0.402~0.405，铜配合物中Cu—O_{carboxyl}和Cu—O_{carbonyl}的Mayer键序分别约为

Table 3 Free energy variation of the reactions

Reaction	$\Delta G_{303\text{ K}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{353\text{ K}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{MXF} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{II})\text{-MXF}]^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	-37.2117	-41.9496
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{CPFX} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{II})\text{-CPFX}]^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	-39.1593	-44.0952
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{LVFX} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{II})\text{-LVFX}]^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	-36.6008	-41.3660
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{NFLX} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{II})\text{-NFLX}]^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	-42.3994	-47.7637
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{MXF} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{II})\text{-MXF}]^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-103.2055	-113.1061
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{CPFX} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{II})\text{-CPFX}]^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-105.1540	-115.2516
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{LVFX} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{II})\text{-LVFX}]^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-102.5954	-112.5224
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{NFLX} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{II})\text{-NFLX}]^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-108.3945	-118.9202

Table 4 DFT calculation properties of different cupric complexes

Complex	Bond length/nm			Mayer bond order			NPA charge	Ionization
	Cu—O _w	Cu—O _{carboxyl}	Cu—O _{carbonyl}	Cu—O _w	Cu—O _{carboxyl}	Cu—O _{carbonyl}	Cu(II)	potential/eV
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	0.1981	—	—	0.434	—	—	1.242	10.03
$[\text{Cu}(\text{II})\text{-MXF}]^+$	0.2014	0.1877	0.1893	0.403	0.627	0.571	1.070	5.43
$[\text{Cu}(\text{II})\text{-CPFX}]^+$	0.2010	0.1877	0.1894	0.402	0.626	0.568	1.072	5.25
$[\text{Cu}(\text{II})\text{-LVFX}]^+$	0.2012	0.1877	0.1895	0.405	0.625	0.565	1.073	5.03
$[\text{Cu}(\text{II})\text{-NFLX}]^+$	0.2013	0.1877	0.1898	0.404	0.627	0.570	1.071	5.26

0.626和约0.570. 络合前后键长和Mayer键序的变化表明Cu与配体之间存在较强的相互作用^[42].

通过计算表4和图10中的NPA电荷、电离势和差电荷密度,进一步揭示电子结构和转移特征. 差电荷密度(图10)显示了QNs中羧基和羰基末端氧原子上的电子消耗和Cu原子上的电子积累,从而导致电子从QNs向Cu的转移. 铜配合物的NPA电荷在1.070~1.073之间,远低于 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 的NPA电荷,说明QNs配体对Cu具有很强的给电子作用^[36]. 因此,由于PMS分子的亲电性,QNs配体明显的电子赋能会使Cu中心的电子密度显著增加,从而增强PMS的活化性能^[42]. 电离势(IP)是指从处于振动基态的孤立分子中移除一个电子所需的能量,用来计算Cu(II)/Cu(I)/Cu(III)的电子转移活性. 由表4可知,铜配合物的电离势为5.03~5.43 eV,明显低于 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 的10.03 eV,表明铜配合物具有良好的电子转移活性(不饱和络合物),并呈现出 $[\text{Cu}\text{-LVFX}]^+ > [\text{Cu}\text{-CPFX}]^+ \approx [\text{Cu}\text{-NFLX}]^+ > [\text{Cu}\text{-MXF}]^+$ 的趋势.

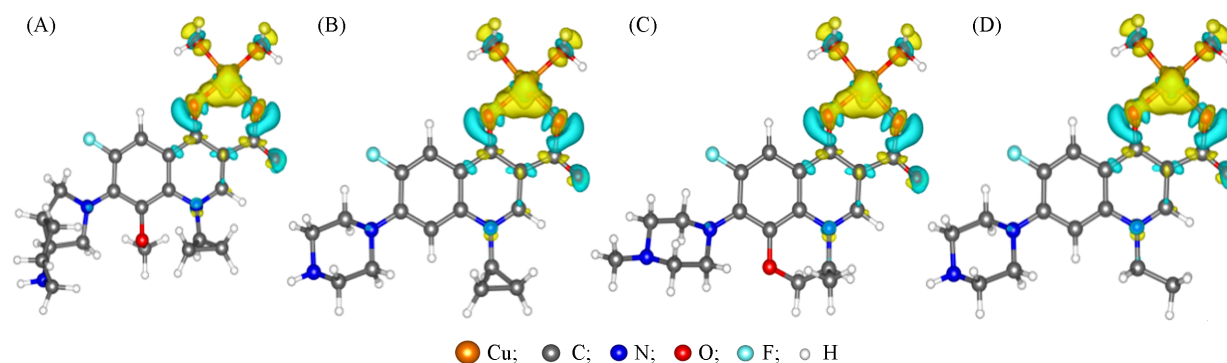


Fig. 10 Differential electron density of the cupric complexes

(A) $[\text{Cu}(\text{II})\text{-MXF}]^+$; (B) $[\text{Cu}(\text{II})\text{-CPFX}]^+$; (C) $[\text{Cu}(\text{II})\text{-LVFX}]^+$; (D) $[\text{Cu}(\text{II})\text{-NFLX}]^+$. The yellow and blue isosurfaces (+0.005 and -0.005 a. u.) indicate increased and decreased electron density, respectively.

以LVFX为例,从热力学角度进一步证明了反应机理的可行性. 由图11(A)可以看到,反应过程中的 ΔG_s 均为负值,从 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-LVFX}]^+$ 到 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 的总 ΔG 为-281.5832 kJ/mol,特别是分析了 $[\text{Cu}(\text{III})\text{-LVFX}]^{2+}$ 的三重态(高自旋)和单重态(低自旋),证明热力学的有利性. 各反应状态(包括初始态、吸附态、还原态、过渡态、氧化态和解离态)的自由能变如图11(B)所示. 由 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-LVFX}]^+$ 生成 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ 的总自由能(E_{tot})为-3.17 eV,与热力学计算结果一致. 以LVFX为例,进一步对铜配合物活化PMS的动力学和微观反应途径及其机理进行分析,如Scheme 8所示.

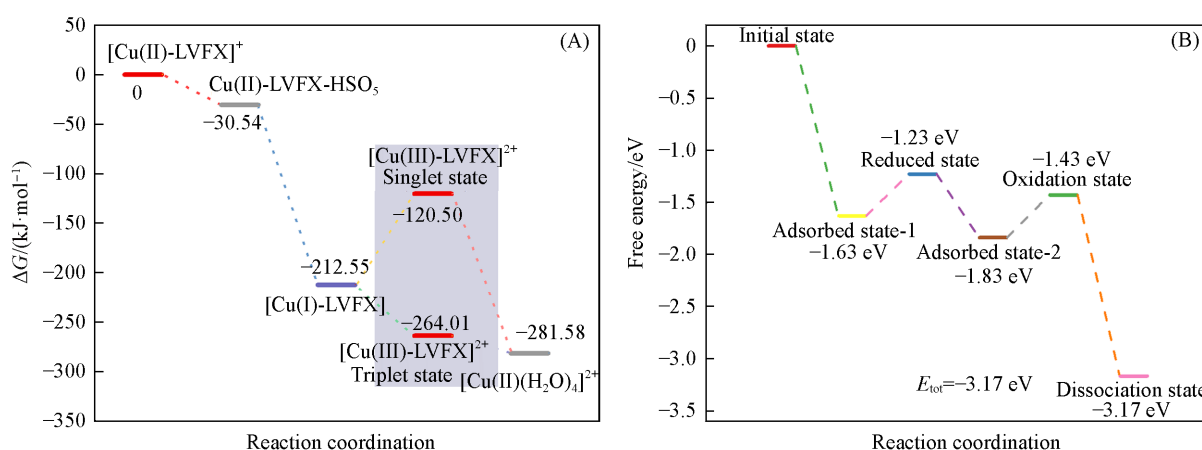
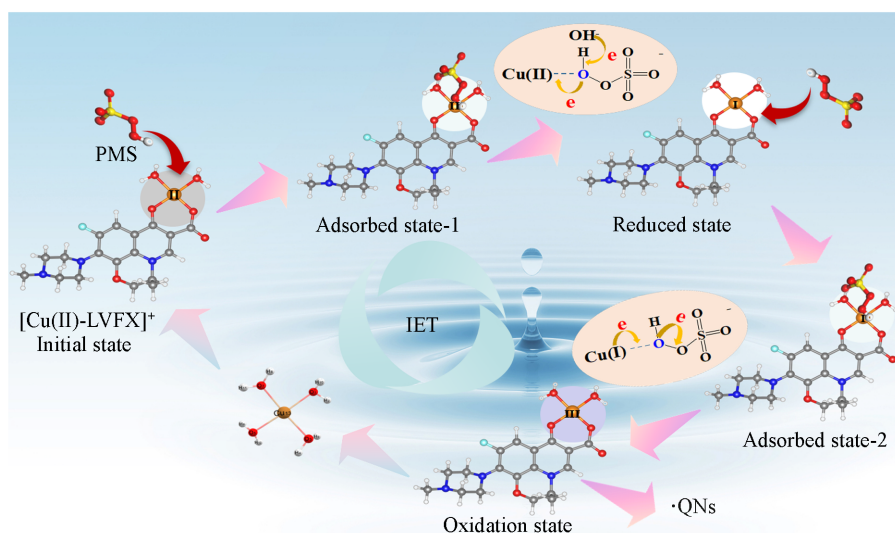


Fig. 11 Feasibility of thermodynamics in the Fenton-like oxidation process(A) and potential energy profiles of the reaction pathway(B)



Schem 8 Dynamic and microscopic reaction pathways and underlying mechanism of cupric-complexes activated PMS system

3 结 论

提出了一种铜络合物活化过氧单硫酸盐(PMS)的均相类Fenton氧化体系,用于去除水体微量喹诺酮(QNs).在碱性条件下,99%以上的QNs在60 min内可被降解,且免受天然有机质(高达1%)和各种阴离子(高达20%)的影响. Cu(II)-QNs 络合物活化PMS伴随 Cu(III)-QNs 络合物的原位生成,通过分子内电子转移过程促进了QNs的选择性氧化.结合实验探针及理论计算验证了选择性氧化降解机制,铜络合物形成及活化PMS过程中电子转移起到关键的作用.所产生的 Cu(III) 和 $\cdot\text{OH}$ 在QNs的降解中起到主要和次要的作用.本文为均相铜络合物活化PMS的类Fenton氧化体系对含重金属离子养殖废水中微量抗生素的选择性净化提供了成功的理论基础及应用潜力.

参 考 文 献

- [1] Zeng X. C., Zhu J. F., Zhang G. H., Wu Z., Lu J. Y., Ji H. D., *Chem. Eng. J.*, 2023, 468, 143536
- [2] Schwarzenbach R. P., Escher B. I., Fenner K., Hofstetter T. B., Johnson C. A., von Gunten U., Wehrli B., *Science*, 2006, 313(5790), 1072—1077
- [3] Yang X. B., Zeng X. C., Chen H. C., Xin L., Pan J. J., Ji H. D., Cheng K. J., *Chem. Eng. J.*, 2024, 483, 148697
- [4] Mulchandani R., Wang Y., Gilbert M., Van Boeckel T. P., *Nature News*, 2023, 3, e0001305

- [5] Wu J. Y., Gao J. M., Guo J. S., Hou X. Y., Wang D. R., Wu J. C., Li X. J., Jia C. Y., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *445*, 130570
- [6] Zhang Q. Q., Ji X. M., Tian G. M., Jin R. C., *Bioresource Technol.*, **2021**, *319*, 124106
- [7] Li J. Y., Pham A. N., Dai R., Wang Z. W., Waite T. D., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *392*, 122261
- [8] Zeng X. C., Zhang G. H., Wen J., Li X. L., Zhu J. F., Wu Z., *Chemosphere*, **2023**, *318*, 137869
- [9] Chen J. B., Zhou X. F., Sun P. Z., Zhang Y. L., Huang C. H., *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, *53*(20), 11774—11782
- [10] Miao J., Song J., Lang J. Y., Zhu Y., Dai J., Wei Y., Long M. C., Zhou B. X., Alvarez P. J. J., Zhang L. Z., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, *57*, 4266—4275
- [11] Wang S. C., Deng Y., Shao B. B., Zhu J. H., Hu Z. X., Guan X. H., *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, *55*, 11338—11347
- [12] Zhu J. H., Yu F. L., Meng J. R., Shao B. B., Dong H. Y., Chu W. H., Cao T. C., Wei G. F., Wang H. J., Guan X. H., *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, *54*, 9702—9710
- [13] Sun S. H., Shan C., Yang Z. C., Wang S., Pan B. C., *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, *56*, 637—641
- [14] Ahmed Y., Zhong J. X., Yuan Z. G., Guo J. H., *Water Res.*, **2021**, *197*, 117075
- [15] Wang L. H., Xu H. D., Jiang N., Wang Z. M., Jiang J., Zhang T., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*, 4686—4694
- [16] Lee H. S., Lee H. J., Seo J. W., Kim H. E., Shin Y. K., Kim J. H., Lee C. H., *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, *50*, 8231—8238
- [17] Yang Y. X., Zhu J. F., Zeng Q. Z., Zeng X. C., Zhang G. H., Niu Y. H., *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **2023**, *145*, 104775
- [18] Zeng X. C., Zhang G. H., Zhu J. F., *J. Environ. Manage.*, **2022**, *314*, 114979
- [19] Sun J. S., Chen P., Jing L. P., Sun F. X., Liu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(10), 20220171 (孙金时, 陈鹏, 景丽萍, 孙福兴, 刘佳. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(10), 20220171)
- [20] Zeng Q. Z., Zhu J. F., Xiong J. J., Zha W., Liu J. H., Zeng X. C., Zhang G. H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2024**, *12*, 114302
- [21] Liu J. H., Zhu J. F., Ma X., Zeng X. C., Zhang G. H., Sun Y. H., Fan G. D., *Appl. Surf. Sci.*, **2025**, *680*, 161416
- [22] Li L. L., Liu Y., Song S. Y., Zhang H. J., *Acta Chim. Sinica*, **2022**, *80*, 16 (李玲玲, 刘宇, 宋术岩, 张洪杰, 化学学报, **2022**, *80*, 16)
- [23] Yuan Z. X., Zhang H., Hu S. J., Zhang B. T., Zhang J. J., Cui G. L., *Acta Chim. Sinica*, **2023**, *81*, 10649 (苑志祥, 张浩, 胡思伽, 张波涛, 张建军, 崔光磊, 化学学报, **2023**, *81*, 1064)
- [24] Zeng X. C., Qin Y., Yang X. B., Zhou J. M., Pan J. J., Luo S. M., Cheng K. J. J., *Hazard. Mater.*, **2024**, *1368*, 136266
- [25] Sun S. H., Wang S., Ye Y. X., Pan B. C., *Water Res.*, **2019**, *153*, 21—28
- [26] Wu S. Y., Wu W., Fan J. N., Zhang L. P., Zhong Y., Xu H., Mao Z. P., *Water Res.*, **2023**, *233*, 119725
- [27] Zhang J., Shan C., Zhang W. M., Pan B. C., *PNAS*, **2023**, *120*, e2305255120
- [28] Cai X. L., Wu L. Y., Li Y. M., Lei S. H., Xu J., Lyu H., Li J. D., Wang H. J., Dong X. Z., Zhu Y. X., Wang G. L., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *459*, 132080
- [29] Zhang H. Q., Quan H. T., Yin S. Z., Sun L. P., Lu H., *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, *56*, 15941—15952
- [30] He L. Y., Yang S. D., Shen S. T., Ma Y. F., Chen Y. L., Xue J. M., Wang J., Zheng L., Wu L., Zhang Z. L., Yang L., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *434*, 128860
- [31] Zheng J. L., Lin Q. T., Liu Y. X., Deng Y. R., Fan X. D., Xu K. H., Ma Y. J., He J., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, *462*, 132753
- [32] Ma S. Q., Chen D. M., Zhong Y., Feng Y. M., He Z. T., He We. B., Zhang Y. M., Ding H., Wu X. F., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *467*, 143385
- [33] Wang Y. S., Jiao H., Liu Z. J., Yang S. J., Chen R. Z., Liu C. G., Dai J., Ding D. H., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, *472*, 134530
- [34] Wang Z., Jiang J., Pang S. Y., Zhou Y., Guan C. T., Gao Y., Li J., Yang Y., Qiu W., Jiang C. C., *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, *52*, 11276—11284
- [35] Dong Y. W., Huang W. Y., Liang C., Gao Y. F., Wei Z. S., Meng L. J., Zhong F., Zhang J., Zhou L., Xu J. J., *Water Process. Eng.*, **2024**, *58*, 104929
- [36] Pham A. N., Xing G. W., Miller C. J., Waite T. D., *J. Catal.*, **2013**, *301*, 54—64
- [37] Lee H. S., Lee H. J., Sedlak D. L., Lee C. H., *Chemosphere*, **2013**, *92*, 652—658
- [38] Wang J. L., Wang S. Z., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *334*, 1502—1517
- [39] Zeng X. C., Zhang G. H., Zhu J. F., Wu Z., *Environ. Sci. Wat. Res.*, **2022**, *8*, 907—925
- [40] Duan R., Ma S. L., Xu, S. J., Wang B. B., He M. F., Li G. X., Fu H. C., Zhao P., *Water Res.*, **2022**, *218*, 118489
- [41] Bhatt S., Chatterjee S., *Environ. Pollut.*, **2022**, *315*, 120440
- [42] Ren Y., Shi M. Q., Zhang W. M., Dionysiou D. D., Lu J. H., Shan C., Zhang Y. Y., Lv L., Pan B. C., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*, 5258—5267

(Ed.: V, K, S)